

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 10-287712

(43) Date of publication of application : 27.10.1998

(51) Int.Cl.

C08F 20/12
C07C 69/54
C07C 69/757
G03F 7/033

(21) Application number : 09-099064

(71) Applicant : NEC CORP

(22) Date of filing : 16.04.1997

(72) Inventor : MAEDA KATSUMI

IWASA SHIGEYUKI

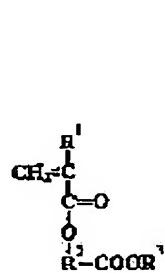
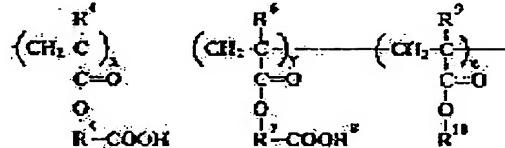
NAKANO KAICHIRO

HASEGAWA ETSUO

(54) (METH)ACRYLATE, POLYMER, PHOTORESIST COMPOSITION AND METHOD FOR FORMING PATTERN BY USING THE COMPOSITION

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a photoresist composition having high transparency to light by mixing a polymer obtained by homopolymerizing or copolymerizing a (meth)acrylate and having a specified weight-average molecular weight with a photic acid generator which generates an acid upon exposure to light.



SOLUTION: This composition comprises 70-99.8 wt.% (meth)acrylate polymer or copolymer having a weight-average molecular weight of 1,000-500,000 and represented by formula I (wherein R4, R6 and R9 are each H or methyl; R5 and R7 are each a 17-23C divalent hydrocarbon group containing a bridged-ring hydrocarbon group; R8 is a group which is decomposed with an acid; R10 is H or a 1-12 C hydrocarbon group; x+y+z=1; x and y are each 0-1; and z is 0-0.9) and 0.2-30 wt.% photic acid generator (e.g. triphenylsulfonium salt derivative) which generates an acid upon exposure to light at a wavelength of 180-220 nm. The polymer of formula I is formed by polymerizing or copolymerizing a (meth)acrylate represented by formula II (wherein R1 is H or methyl; R2 is a 17-23C divalent hydrocarbon group having a bridged-ring hydrocarbon group; and R3 is a group which is decomposed

with an acid or H).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.04.1997

[Date of sending the examiner's decision of
rejection]

[Kind of final disposal of application other
than the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2943759

[Date of registration] 25.06.1999

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

JAPANESE [JP,10-287712,A]

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL FIELD PRIOR ART EFFECT OF THE
INVENTION TECHNICAL PROBLEM MEANS EXAMPLE

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

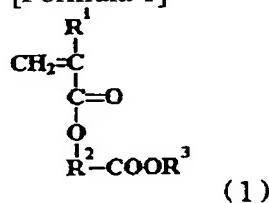
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] General formula (1)

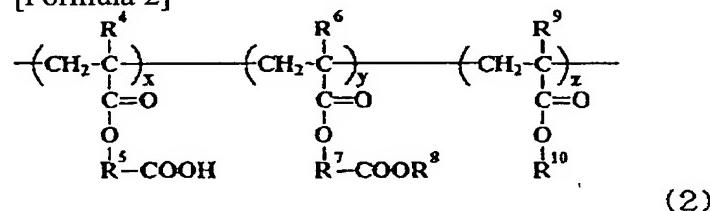
[Formula 1]



(-- the divalent hydrocarbon group of the carbon numbers 17-23 in which, as for R1, a hydrogen atom or a methyl group, and R2 have an owner bridge cyclic-hydrocarbon machine, and R3 express among a formula the basis or hydrogen atom decomposed with an acid Acrylate shown by) (meta).
[Claim 2] The polymer whose weight average molecular weight which is made to carry out copolymerization of the acrylate shown by the general formula (1) according to claim 1 (meta) to a polymerization or other copolymerization nature compounds independently, and changes is 1000-500000.

[Claim 3] General formula (2)

[Formula 2]



(A hydrogen atom or a methyl group, the divalent hydrocarbon group of the carbon numbers 17-23 in which R4, R6, and R9 have R5 among a formula, and R7 have an owner bridge cyclic-hydrocarbon machine, the basis that decomposes R8 with an acid, and R10 express a hydrogen atom or the hydrocarbon group of carbon numbers 1-12.) $x+10y+z=$ -- in 0-1y, 0-1z express [1 and x] 0-0.9 Polymer whose weight average molecular weight it is shown and is 1000-500000.

[Claim 4] The photoresist constituent which contains the photo-oxide generating agent which generates an acid for a polymer according to claim 2 or 3 by 70 - 99.8 % of the weight, and exposure at least 0.2 to 30% of the weight.

[Claim 5] The pattern formation method characterized by having at least the process which applies a photoresist constituent according to claim 4 on a processed substrate, the process exposed with light with a wavelength of 180-220nm, the process which performs **-KU, and the process which performs development.

[Claim 6] The pattern formation method according to claim 5 that exposure light is ArF excimer laser light.

[Translation done.]

JAPANESE [JP,10-287712,A]

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL FIELD PRIOR ART EFFECT OF THE
INVENTION TECHNICAL PROBLEM MEANS EXAMPLE

[Translation done.]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to acrylate (meta), a polymer, a photoresist constituent, and the pattern formation method. In the photo lithography process in manufacture of a semiconductor device, it is related with the suitable photoresist constituent for the lithography with which especially wavelength makes light 220nm or less exposure light, and the pattern formation method in more detail.

[0002]

[Description of the Prior Art] In the field of the various electron device manufactures which need micro processing of the half micron order represented by the semiconductor device, the demand of much more high density and high integration of a device is increasing. Therefore, the demand to the photo lithography technology for detailed pattern formation is still severer.

[0003] There is the method of short-wavelength-izing exposure light used in the case of the pattern formation of a resist as one of the meanses which attains detailed-ization of a pattern. Replacing with i line (wavelength =365nm), and using the KrF excimer laser (wavelength =248nm) of short wavelength for the mass-production process of 256 M bit (processing size is 0.25 micrometers or less) DRAM as the exposure light source more is examined positively now.

[0004] However, the light source of short wavelength is needed more for manufacture of DRAM with the degree of integration beyond 1G bit which needs still more detailed processing technology (a processing size is 0.18 micrometers or less). Use of the photo lithography especially using the ArF excimer laser (193nm) is proposed recently (Donald C. HOFFA et al., Journal of Photopolymer Science and Technology (Journal of Photopolymer Science and Technology), nine volumes (No. 3), 387-397 pages (1996)).

[0005] For this reason, development of the resist corresponding to the photo lithography using ArF light is desired. Since the life of the gas which is the raw material of laser oscillation being short, and laser equipment itself are expensive, this resist for ArF exposure needs to fill improvement in the cost performance of laser.

[0006] Moreover, in addition to the high definition corresponding to detailed-izing of a processing size, the demand of high sensitivity-ized HE of this resist for ArF exposure is also high. The chemistry amplification type resist which used the photo-oxide generating agent which is a sensitization agent as the method of high-sensitivity-izing of a resist is known well, and the resist which consists of triphenylsulfonium hexafluoro ASENATO and a poly (p-tert-butoxycarbonyloxy-alpha methyl styrene) combination is indicated by JP,2-27660,A as a typical example. The chemistry amplification type resist is widely used for the resist for KrF excimer lasers now (for example, HIROSHI Ito, C. Grant Wilson, 242 American chemical SOSAI atisine POJIMUMU series, 11-23 pages (1984)). The feature of a chemistry amplification type resist is that the proton acid generated by optical irradiation from the photo-oxide generating agent which is a component starts a resist resin etc. and an acid catalyzed reaction by heat-treatment after exposure. thus, photoreaction efficiency (reaction per one photon) -- less than one conventional resist -- a ratio -- BE ** -- fast high sensitivity-ization is attained Now, most resists developed are chemistry amplification types, and adoption of a chemistry multiplication mechanism is indispensable to development of the high sensitivity material corresponding to short-wavelength-izing of the exposure light source.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in the lithography using the short wavelength light 220nm or less represented by the ArF excimer laser, the new property cannot be satisfied [with the conventional material] of a property, i.e., the high transparency and dry etching resistance 220nm or less over exposure light, is needed to the resinous principle of the chemistry amplification type photoresist for forming a detailed pattern.

[0008] In the conventional lithography using g line (438nm), i line (365nm), and a KrF excimer laser (248nm), the resin which has a ring in structural units, such as a novolak resin or poly (p-vinyl phenol), is used, and the resinous principle of a photoresist constituent has maintained the etching resistance of a resin by the dry etching resistance of this ring. However, the resin which has a ring has a very strong optical absorption to light with a wavelength of 220nm or less. Therefore, a great portion of exposure light is absorbed on a resist front face, exposure light does not penetrate to a substrate, and detailed resist pattern formation is not made. Therefore, the conventional resin is inapplicable to the photo lithography which used short wavelength light 220nm or less as it was. For this reason, it has etching resistance, excluding a ring and is anxious for a transparent resin material to the wavelength of 220nm or less.

[0009] ArF excimer laser light (193nm) -- receiving -- transparency -- having -- in addition -- and as a high molecular compound with dry etching resistance a copolymer (Takechi et al. --) with the adamantanyl methacrylate unit which is an alicycle group macromolecule Journal of Photopolymer Science and Technology (Journal of Photopolymer Science and Technology), five volumes (No. 3), 439-446 pages (1992), and a copolymer (R. -- D. allen (R. D. Allen) --) with an isobornyl methacrylate unit Journal of Photopolymer Science and Technology, eight volumes (No. 4) and 623-636 pages (1995) -- said -- nine volumes (No. 3) The copolymer (Shida et al., Journal of Photopolymer Science and Technology, nine volumes (No. 3), 457-464 pages (1996)) with 465-474 pages (1996) or a menthyl methacrylate unit etc. is proposed.

[0010] However, in the above-mentioned resin, it does not have the residue which may discover the solubility difference in exposure order in the adamantane content residue unit which has dry etching resistance, an isobornyl content residue unit, or a menthyl content residue unit. Furthermore in these alicycle machine, it does not have the bases (for example, carboxyl group etc.) which discover the solubility over an alkaline-water solution, and have substrate adhesion. For this reason, in the homopolymer of the monomer which has an alicycle machine, a hydrophobic property is high, and adhesion with a processed substrate (for example, silicon substrate) is bad, and since it does not have the residue which may moreover discover the dissolution-rate difference in exposure order, pattern formation cannot be carried out [it is difficult to form a uniform application film with sufficient repeatability, and] by exposure. Therefore, by the above-mentioned resin, it can use as a resinous principle of a resist for the first time by considering as a copolymer with the comonomer which can demonstrate solubility differences, such as t-butyl methacrylate and tetrahydro methacrylate, or a comonomer with substrate adhesion like a methacrylic acid. However, this comonomer has remarkably low dry etching resistance, and, moreover, the content is the abbreviation 50 mol % need. Therefore, dry etching resistance falls remarkably and is lacking in the practicality as a dry etching-proof nature resin.

[0011] For this reason, the optical transparency over light 220nm or less is high, and etching resistance is high, and it has the functional group which can demonstrate the solubility difference before and behind exposure, negatives can be further developed with an alkaline-water solution after exposure, and it is anxious for a new resin material for resists which improved.

[0012] Although this invention persons developed the resin of an indication to JP,8-259626,A before as a new resin with which are satisfied of these requirements, the further improvement in dry etching resistance is desired.

[0013] Then, in exposure light 220nm or less and the chemistry amplification type photoresist constituent especially used for the lithography using 180-220nm exposure light, a solubility difference is discovered before and after exposure, and the purpose of this invention can be further developed with an alkaline-water solution after exposure, and has high substrate adhesion, and its optical transparency over light 220nm or less is high, and it is offering the photoresist constituent whose etching resistance's improved further.

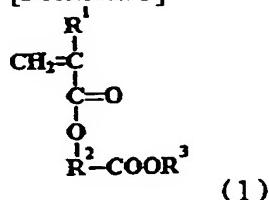
[0014]

[Means for Solving the Problem] This invention persons completed this invention, as a result of repeating various examination, in order to attain the above-mentioned purpose.

[0015] The 1st invention is a general formula (1).

[0016]

[Formula 3]



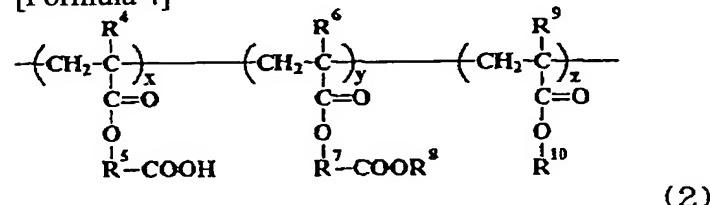
(-- the divalent hydrocarbon group of the carbon numbers 17-23 in which, as for R1, a hydrogen atom or a methyl group, and R2 have an owner bridge cyclic-hydrocarbon machine, and R3 express among a formula the basis or hydrogen atom decomposed with an acid It is related with the acrylate shown by) (meta).

[0017] The 2nd invention relates to the polymer whose weight average molecular weight which is made to carry out copolymerization of the acrylate shown by the general formula (1) of the 1st invention (meta) to a polymerization or other copolymerization nature compounds independently, and changes is 1000-500000.

[0018] The 3rd invention is a general formula (2).

[0019]

[Formula 4]



(A hydrogen atom or a methyl group, the divalent hydrocarbon group of the carbon numbers 17-23 in which R4, R6, and R9 have R5 among a formula, and R7 have an owner bridge cyclic-hydrocarbon machine, the basis that decomposes R8 with an acid, and R10 express a hydrogen atom or the hydrocarbon group of carbon numbers 1-12.) $x+y+z=$ -- in 0-1y, 0-1z express [1 and x] 0-0.9 It is shown and is related with the polymer whose weight average molecular weight is 1000-500000.

[0020] The 4th invention relates to the photoresist constituent which contains the photo-oxide generating agent which generates an acid for the polymer of the 2nd or the 3rd invention by 70 - 99.8 % of the weight, and exposure at least 0.2 to 30% of the weight.

[0021] The 5th invention relates to the pattern formation method characterized by having at least the process which applies the photoresist constituent of the 4th invention on a processed substrate, the process exposed with light with a wavelength of 180-220nm, the process which performs **-KU, and the process which performs development. In the above-mentioned method, you may prebake after an application process by request.

[0022] The 6th invention relates to the pattern formation method of the 5th invention that exposure light is ArF excimer laser light.

[0023]

[Embodiments of the Invention] Hereafter, the gestalt of operation of this invention is mentioned and it explains in detail.

[0024] In a general formula (1), R1 is a hydrogen atom or a methyl group, and R2 is the divalent hydrocarbon group of the carbon numbers 17-23 which have an owner bridge cyclic-hydrocarbon machine. as [show / as an example of R2 / in Table 1] -- passing -- KISASHIKURO [-- 6. -- 6.1. -- 13, 6.110, 13.02, 7.09, and 14] -- a heptadecane diyl machine -- methyl hexa cyclo [-- 6. -- 6.1. -- 13,

6.110, 13.02, 7.09, and 14] -- a heptadecane diyl machine -- A 8.8.0.12, 9.14, 7.111 and 18.113, 16</SUP>.03, and octacyclo [8.012, 17] docosane diyl machine, 8.8.0.12, 9.14, 7.111 and 18.113, 16.03, a methyl octacyclo [8.012, 17] docosane diyl machine, etc. are mentioned.

[0025] R3 is a hydrogen atom or a basis decomposed with an acid, and, specifically, t-butyl, a tetrahydropyran-2-IRU machine, a tetrahydrofuran-2-IRU machine, a 4-methoxytetrahydropyran-4-IRU machine, a 1-ethoxy ethyl group, a 1-butoxy ethyl group, a 1-propoxy ethyl group, a 3-oxocyclohexyl machine, etc. are mentioned.

[0026] As an example of the polymer which is made to carry out copolymerization of the acrylate shown by the general formula (1) (meta) to a polymerization or other copolymerization nature compounds independently, and changes, the resin shown by the general formula (2) is mentioned.

[0027] In a general formula (2), R4, R6, and R9 express a hydrogen atom or a methyl group. R5 and R7 are the divalent hydrocarbon groups of the carbon numbers 17-23 which have an owner bridge cyclic-hydrocarbon machine. specifically as [show / in Table 1] -- passing -- KISASHIKURO [-- 6. -- 6.1. -- 13, 6.110, 13.02, 7.09, and 14] -- a heptadecane diyl machine -- methyl-hexa cyclo [-- 6. -- 6.1. -- 13, 6.110, 13.02, 7.09, and 14] -- a heptadecane diyl machine -- 8.8.0.12, 9.14, 7.111 and 18.113, 16.03, an octacyclo [8.012, 17] docosane diyl machine, 8.8.0.12, 9.14, 7.111 and 18.113, 16.03, a methyl octacyclo [8.012, 17] docosane diyl machine, etc. are mentioned.

[0028] R8 is a basis decomposed with an acid, and, specifically, t-butyl, a tetrahydropyran-2-IRU machine, a tetrahydrofuran-2-IRU machine, a 4-methoxytetrahydropyran-4-IRU machine, a 1-ethoxy ethyl group, a 1-butoxy ethyl group, a 1-propoxy ethyl group, a 3-oxocyclohexyl machine, etc. are mentioned.

[0029] R10 -- a hydrogen atom or the hydrocarbon group of carbon numbers 1-12 -- it is -- concrete -- a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl machine, n-butyl, an isobutyl machine, t-butyl, a cyclohexyl machine, a dimethyl cyclohexyl machine, and tricyclo [-- 5. -- 2.1.02, 6] decyl group, a norbornyl group, an adamanthyl machine, an isobornyl machine, etc. are expressed

[0030]

[Table 1]

(表1)

R^2 , R^6 , R^7	基の化学構造
ヘキサシクロ [6. 6. 1. 1 ^{3. 6. 1^{10. 13.}} 0 ^{2. 7. 0^{9. 14]}}] ヘプタデカンジイル基	
メチルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1 ^{3. 6. 1^{10. 13.}} 0 ^{2. 7. 0^{9. 14]}}] ヘプタデカンジイル基	
オクタシクロ [8. 8. 0. 1 ^{2. 9. 1^{4. 7. 1^{11. 1}} 8. 1^{13. 16. 0^{3. 8. 0^{12. 17]}}] ドコサンジイル基}}	
メチルオクタシクロ [8. 8. 0. 1 ^{2. 9. 1^{4. 7. 1^{11. 18. 1^{13. 16. 0^{3. 8. 0^{12. 17]}}}}] ドコサンジイル基}}	

R1 among the acrylate shown by the general formula (1) (meta) -- a methyl group and R2 -- passing -- KISASHIKURO [-- 6. -- 6.1. -- 13, 6.110, 13.02, 7.09, and 14] -- a heptadecane diyl machine and the vinyl monomer whose R3 is a tetrahydropyran-2-IRU machine -- for example, it is compounded as follows

[0031] first, 8-methoxycarbonyl tetracyclo [-- 4. -- 4. -- making 0.12, 5.17, and 10]-3-dodecen and a dicyclopentadiene react at 170-180 degrees C for 17 hours -- methoxycarbonyl hexa cyclo [-- 6. -- 6.1. -- 13, 6.110, 13.02, 7.09, and 14] heptadecene were obtained

[0032] next, this methoxycarbonyl hexa cyclo [-- 6. -- 6.1. -- protecting a carboxyl group by the

tetrahydropyranyl group, after carrying out alkali hydrolysis of 13, 6.110, 13.02, 7.09, and the 14] heptadecene -- tetrahydropyranloxy carbonyl hexa cyclo [-- 6. -- 6.1. -- 13, 6.110, 13.02, 7.09, and 14] heptadecene were obtained

[0033] Then, introduced the hydroxyl using the borane-tetrahydrofuran complex, it was made to react with methacrylic roil chloride further, and target methacrylate was obtained.

[0034] The homopolymer of the acrylate shown by the general formula (1) (meta) and the polymer which is made to carry out copolymerization of the acrylate shown by the general formula (1) (meta) and other polymerization nature compounds, and changes can be obtained with the usual polymerization methods, such as a radical polymerization and ionic polymerization. For example, a suitable radical polymerization initiator (for example, preparation mole-ratio =8-200 of an azobisisobutyronitril, and a monomer/initiator) is added among a dryness tetrahydrofuran and under inert gas (argon, nitrogen, etc.) atmosphere, and it is carried out by carrying out heating **** at 50-70 degrees C for 0.5 to 12 hours.

[0035] Moreover, the weight average molecular weight of the polymer of this invention is 1000-500000, and is 5000-200000 more preferably. Moreover, by selecting the preparation rate of the monomer of a copolymer, and other polymerization conditions, arbitrary copolymers, such as composition and molecular weight, can be obtained.

[0036] 400nm or less of photo-oxide generating agents which are the component of the photoresist constituent of this invention is the photo-oxide generating agent which generates an acid by irradiation of the light of the range of 180nm - 220nm preferably -- desirable -- in addition -- and mixture with the high molecular compound in this invention shown previously etc. may fully dissolve in an organic solvent, and by the producing-film methods, such as a spin coat, as long as a uniform application film can be formed, what photo-oxide generating agent is sufficient as the solution Moreover, even if independent, you may mix and use two or more sorts.

[0037] In this invention as an usable photo-oxide generating agent For example, journal OBU JI organic chemistry (Journal of the Organic Chemistry), 43 volumes, No. 15, J.V. Crivello's and others (J. V.Crivello) triphenylsulfonium salt derivative indicated by 3055-3058 pages (1978), and other onium salts (for example, sulfonium salt --) represented by it Compounds, such as an iodonium salt, phosphonium salt, diazonium salt, and an ammonium salt 2 and 6-dinitro benzyl ester (O. -- Nalamasu et al. (O. Nalamasu) --) A SPIE proceeding, 1262 volumes, 32 pages (1990), There is sulfo SAKUSHIN imide indicated by 1, 2, 3-TORI (methane sulfonyloxy) benzene (Takumi Ueno et al., "proceeding OBU and PME'89", 1990, Kodansha, 413-424 pages), and JP,5-134416,A.

[0038] all the constituent 100 weight sections in which the content of a photo-oxide generating agent contains itself -- receiving -- usually -- 0.2 - 30 weight section -- it is 1 - 15 weight section preferably The sensitivity of this invention falls [this content] remarkably under in the 0.2 weight section, and formation of a pattern is difficult. Moreover, if 30 weight sections are exceeded, formation of a uniform application film will become difficult and problems, such as becoming easy to generate a residue (scum), will arise after development further.

[0039] moreover, all the composition part 100 weight sections in which the content of a high molecular compound contains itself -- receiving -- usually -- the 70 - 99.8 weight section -- it is 85 - 99 weight section preferably

[0040] As long as a thing desirable as a solvent used for this invention is the organic solvent in which a high molecular compound and a photo-oxide generating agent can fully dissolve, and the solution can form a uniform application film by methods, such as the spin coat method, what solvent is sufficient as it. Moreover, even if independent, you may mix and use two or more kinds.

Specifically n-propyl alcohol, isopropyl alcohol, n-butyl alcohol, tert-butyl alcohol, methyl-cellulosolve acetate, ethylcellulosolve acetate, Propylene-glycol monoethyl ether acetate, a methyl lactate, An ethyl lactate, acetic-acid 2-methoxy butyl, acetic-acid 2-ethoxy ethyl, a pyruvic-acid methyl, Pyruvic-acid ethyl, 3-methoxy methyl propionate, 3-methoxy ethyl propionate, N-methyl-2-pyrrolidinone, a cyclohexanone, a cyclopentanone, A cyclohexanol, a methyl ethyl ketone, 1, 4-dioxane, an ethylene glycol monomethyl ether, Although ethylene-glycol-monomethyl-ether acetate, ethylene glycol monoethyl ether, an ethylene glycol monochrome isopropyl ether, the diethylene-glycol monomethyl ether, a diethylene-glycol wood ether, etc. are mentioned Of course, it is not limited only to these.

[0041] Moreover, although the "fundamental" constituent of the photoresist constituent of this invention is a photo-oxide generating agent, an above-mentioned resin, and an above-mentioned solvent, it may add other components, such as a lysis inhibition agent, a surfactant, coloring matter, a stabilizer, an application nature improvement agent, and a color, if needed.

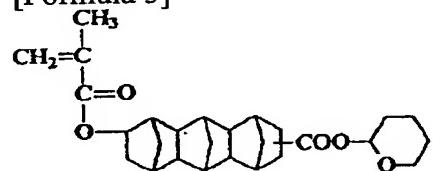
[0042] The photoresist constituent of this invention has the high transparency of light 220nm or less, and its dry etching resistance is high, and it can be used as a new photoresist material which improved. And detailed pattern formation becomes possible by using the photoresist constituent of this invention for the lithography which made exposure light far ultraviolet rays 220nm or less.

[0043]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention further, this invention is not limited to these.

[0044] (Example 1) a general formula (1) -- setting -- R1 -- a methyl group and R2 -- passing -- KISASHIKURO [-- 6. -- 6.1. -- 13, 6.110, 13.02, 7.09, and 14] -- a heptadecane diyl machine and the methacrylate whose R3 is a tetrahydropyran-2-IRU machine [0045]

[Formula 5]



300ml eggplant flask -- 8-methoxycarbonyl tetracyclo [-- 4. -- 4. -- 0.12, 5.17, 10]-3-dodecen 65g, and dicyclopentadiene 87g and methyl hydroquinone 0.14g were added, and it was made to react at 170-180 degrees C for 17 hours

[0046] after radiation cooling and vacuum distillation -- 8-methoxycarbonyl tetracyclo [of a raw material -- 4. -- 4.0.12, 5.17, and 10]-3-dodecen and a dicyclopentadiene were removed

Subsequently, the heat methanol was added to the residue, insoluble matter was carried out the ** exception, and filtrate was condensed under reduced pressure. *****ing a residue from a methanol -- 12-methoxycarbonyl hexa cyclo [of a white crystal -- 6. -- 6.1. -- 13, 6.110, 13.02, 7.09, and 10g of 14] heptadecene were obtained

[0047] next, this 12-methoxycarbonyl hexa cyclo [-- 6. -- 6.1. -- 13, 6.110, 13.02, 7.09, and 14] heptadecene 3.6g are dissolved in ethanol 30ml 95%, 1.25g of potassium hydroxides was added there, and heating reflux was carried out. It cooled radiationally 2 hours after and the solution was condensed up to 1/3 amount by the evaporator. 50ml [of water] and ether 50ml was added, and the water layer was separated. When this water layer was made acid by HCl 3%, white precipitation generated. washing with water until it carries out this a ** exception and becomes neutral -- 12-carboxy hexa cyclo [-- 6. -- 6.1. -- 13 and 6.1 -- 10, 13.02, 7.09, and 14] heptadecene 2.2g were obtained

[0048] next, this 12-carboxy hexa cyclo [-- 6. -- 6.1. -- 13, 6.110, 13.02, 7.09, 14] heptadecene 2g [2.1] and 3, and 4-dihydro-2H-pyran 1.71g was dissolved in tetrahydrofuran 50ml, and it was made to react at a room temperature for 2 hours in addition to [0.03g of p-toluenesulfonic acid] there. And it diluted with ether 100ml, and washed in order of Na2CO3 saturation brine and water 3%, and the organic layer was dried by MgSO4. making the ether and an unreacted 3 and 4-dihydro-2H-pyran distill off by the bottom evaporator of reduced pressure -- 12-tetrahydropyranlyoxy carbonyl hexa cyclo [of a viscous liquid -- 6. -- 6.1. -- 13, 6.110, 13.02, 7.09, and 2g of 14] heptadecene were obtained

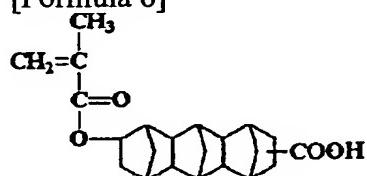
[0049] next, this 12-tetrahydropyranlyoxy carbonyl hexa cyclo [-- 6. -- 6.1. -- 13, 6.110, and 13. -- 02, 7.09, and 14] heptadecene 2g were dissolved in dryness THF8ml, and it cooled at 0 degree C. After carrying out argon substitution of the atmosphere, 6ml of 1M borane-THF complex salt THF solutions was dropped. It ****(ed) at the room temperature after 1-hour **** by 0 degree C for further 1 hour. Then, it cooled at 0 degree C, 0.5ml of water was dropped, and 1.1ml of 3MNaOH solution and 30% H2O2 0.7ml were dropped at the pan below 20 degrees C. Then, after ****(ing) at a room temperature for 1.5 hours, the water layer was saturated with NaCl and it diluted with ether 100ml. saturation brine and water washing this ether layer, drying by MgSO4, and distilling off the

ether -- hydroxy-tetrahydropyranloxy carbonyl-hexa cyclo [-- 6. -- 6.1. -- 13, 6.110, 13.02, 7.09, and 14] heptadecane 2g were obtained

[0050] next, this hydroxy-tetrahydropyranloxy carbonyl-hexa cyclo [-- 6. -- 6.1. -- 13, 6.110, and 13. -- 02, 7.09, and 14] heptadecane 2g and pyridine 0.53g were dissolved in dryness THF8ml What dissolved methacryloyl chloride 0.7g in THF1ml was dropped after cooling this at 0 degree C. One evening was made to react at a room temperature further after 1-hour ****. The pyridine hydrochloride which deposited was carried out the ** exception, this filtrate was diluted with ether 20ml, and it washed in order of 0.5-N hydrochloric-acid, saturation brine, and 3%Na₂CO₃ and saturation brine, and dried by MgSO₄. The ether was distilled off under reduced pressure and 2g of target methacrylate was obtained by carrying out column separation (a hexane / ethyl-acetate =5 / 1 (capacity factor), adsorbent:silica gel) (viscous liquid). IR(cm-1): 3048, 2940 (nuCH), 1740, 1713 (nuC=O), 1640 (nuC=C), 1168 (nuC-O)

(Example 2) a general formula (1) -- setting -- R1 -- a methyl group and R2 -- passing -- KISASHIKURO [-- 6. -- 6.1. -- 13, 6.110, 13.02, 7.09, and 14] -- a heptadecane diyl machine and the methacrylate whose R3 is a hydrogen atom [0051]

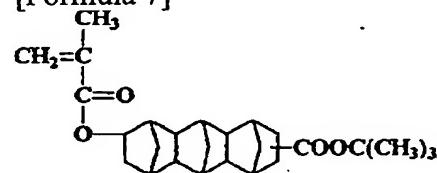
[Formula 6]



Methacrylate 2g obtained in the example 1 was dissolved in an acetic acid / tetrahydrofuran / 14ml of water (4/2/1 (capacity factor)) mixed solvents, and it was made to react for 45 minutes at 40-45 degrees C. 0.79g of specified substance was obtained by filling 250ml of iced water with this solution, carrying out the crystal which ****(ed) a ** exception, washing several times with water, passing further and washing of Korean geisha. 1 H-NMR(CDCl₃, internal-standard matter:tetramethylsilane) ppm: 1.0-1.88(m), 1.93-2.75 (m), 1.91 (3H, S), 4.99 (1H, s), 5.51 (1H, S) and 6.04 (1H, S), 9.5-11.3 (1H, br), IR(cm-1):2800-3600 (nuOH), 2950, 3048 (nuCH), 1712 (nuC=O), 1634 (nuC=C), 1172 (nuC-O).

[0052] (Example 3) a general formula (1) -- setting -- R1 -- a methyl group and R2 -- passing -- KISASHIKURO [-- 6. -- 6.1. -- 13, 6.110, 13.02, 7.09, and 14] -- a heptadecane diyl machine and the methacrylate whose R3 is t-butyl [0053]

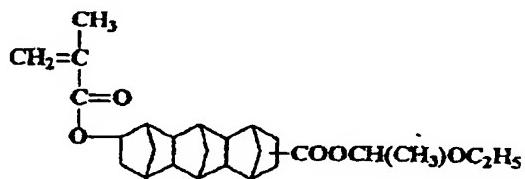
[Formula 7]



Methacrylate 5g obtained in the example 2 was dissolved in toluene 20ml, and it cooled at 0 degree C. 5.9g of trifluoroacetic-acid anhydrides was dropped there, and t-butyl alcohol 6.2g was dropped further. It was made to react under ice-cooling for 1 hour, and 100ml of iced water was filled with mixture, and the organic layer was extracted by ether 100ml, and was washed in order of NaOH solution, saturation brine, and water 5%. And 2g of specified substance was obtained by distilling off an organic layer under reduced pressure of the ether after dryness with magnesium sulfate, and refining a residue with a silica gel column (expansion solvent : a hexane / ethyl-acetate =5/1 (capacity factor)) (viscous liquid). IR(cm-1): 3040, 2959 (nuCH), 1720 (nuC=O), 1631 (nuC=C), 1156 (nuC-O).

[0054] (Example 4) a general formula (1) -- setting -- R1 -- a methyl group and R2 -- passing -- KISASHIKURO [-- 6. -- 6.1. -- 13, 6.110, 13.02, 7.09, and 14] -- a heptadecane diyl machine and the methacrylate whose R3 is an ethoxy ethyl group [0055]

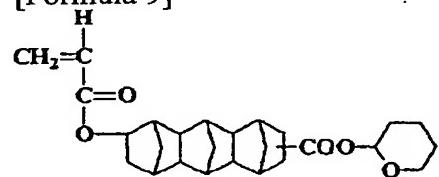
[Formula 8]



Methacrylate 2g and ethyl-vinyl-ether 1g obtained in the example 2 were dissolved in 10ml of methylene chlorides, p-toluenesulfonic-acid pyridinium 0.028g was added there, and it was made to react at a room temperature. It diluted with ether 40ml 2 hours after, and washed in order of sodium-carbonate solution, saturation brine, and water 3%. 2g of specified substance was obtained by distilling off the ether and unreacted ethyl vinyl ether for an organic layer under reduced pressure after dryness with magnesium sulfate (viscous liquid). IR(cm⁻¹): 3040, 2950 (nuCH), 1720 (nuC=O), 1634 (nuC=C), 1170 (nuC-O).

[0056] (Example 5) a general formula (1) -- setting -- R1 -- a hydrogen atom and R2 -- passing -- KISASHIKURO [- 6. -- 6.1. -- 13, 6.110, 13.02, 7.09, and 14] -- a heptadecane diyl machine and the acrylate whose R3 is a tetrahydropyran-2-IRU machine [0057]

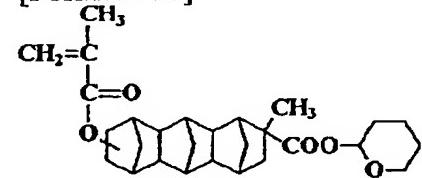
[Formula 9]



Like the example 1, it replaced with methacryloyl chloride, and compounded using the chlorination acryloyl, and the above-mentioned specified substance was obtained (viscous liquid). IR(cm⁻¹): 3050, 2940 (nuCH), 1739, 1710 (nuC=O), 1636, 1618 (nuC=C), 1170 (nuC-O).

[0058] (Example 6) a general formula (1) -- setting -- R1 -- a methyl group and R2 -- methyl hexacyclo [- 6. -- 6.1. -- 13, 6.110, 13.02, 7.09, and 14] -- a heptadecane diyl machine and the methacrylate whose R3 is a tetrahydropyran-2-IRU machine [0059]

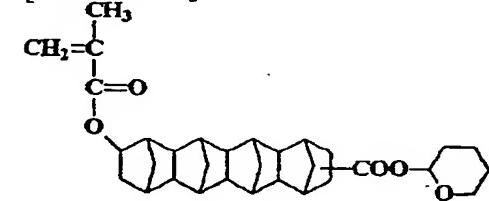
[Formula 10]



an example 1 -- the same -- however, 8-methoxycarbonyl tetracyclo [-4--4.0.12, 5.17, and 10]-3-dodecen -- replacing with -- 8-methyl-8-methoxycarbonyl tetracyclo [-4--4.0.12, 5.17, and 10]-3-dodecen, and the above-mentioned specified substance was obtained IR(cm⁻¹): 3050, 2945 (nuCH), 1739, 1713 (nuC=O), 1640 (nuC=C), 1168 (nuC-O).

[0060] (Example 7) Methacrylate 8.8.0.12, 9.14, 7.111 and 18.113, 16.03, an octacyclo [8.012, 17] docosane diyl machine, and whose R3 a methyl group and R2 are tetrahydropyran-2-IRU machines in a general formula (1) for R1. [0061]

[Formula 11]



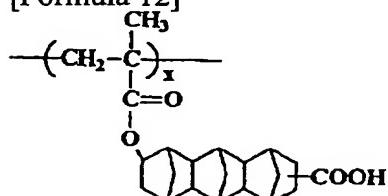
an example 1 -- the same -- however, 8-methoxycarbonyl tetracyclo [-- 4. -- 4.0.12, 5.17, and 12-methoxycarbonyl hexa cyclo [that it replaces with 10]-3-dodecen and is the synthetic intermediate field of an example 1 -- 6. -- 6.1. -- it compounded using 13, 6.110, 13.02, 7.09, and 14]

heptadecene, and the above-mentioned specified substance was obtained IR(cm-1): 3050, 2940 (nuCH), 1740, 1715 (nuC=O), 1636 (nuC=C), 1170 (nuC-O).

[0062] (Example 8) The polymer of the methacrylate obtained in the example 2 (02 a methyl group and R5 passing [R4] in a general formula (2) KISASHIKURO [6. 6.1. 13, 6.110, 13. 7. 09, 14] a heptadecane diyl machine, y=0, z=0)

[0063]

[Formula 12]

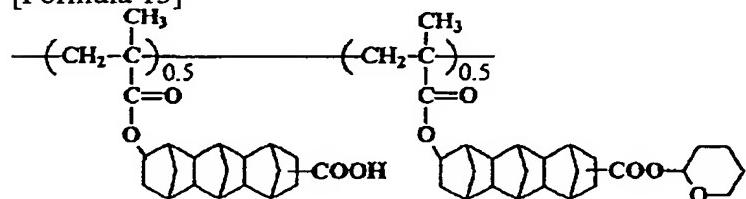


In 100ml eggplant flask, methacrylate 3.9g obtained in the example 2 was dissolved in dryness tetrahydrofuran 30ml, azobisisobutironitoriru196mg was added there, and it *****(ed) at 60-65 degrees C under argon atmosphere. It cooled radiationally 10 hours after, and ligroin 300ml was filled with reaction mixture, and depositing precipitate was carried out the ** exception. 2.34g of specified substance was obtained by carrying out reprecipitation refining further once again (60% of yield). The weight average molecular weight (Mw) by GPC was 24300 (polystyrene conversion).

[0064] (Example 9) The copolymer of the methacrylate obtained in the example 1, and the methacrylate obtained in the example 2 (set to a general formula (2).) R4 and R6 -- a methyl group, and R5 and R7 -- passing -- KISASHIKURO [-- 6. -- 6.1. -- 13, 6.110, 13.02, 7.09, and 14] -- a heptadecane diyl machine and R8 -- a tetrahydropyran-2-IRU machine, x=0.5, y=0.5, and z=0

[0065]

[Formula 13]



In 100ml eggplant flask, methacrylate 2g obtained in the example 1 and methacrylate 1.62g obtained in the example 2 were dissolved in dryness tetrahydrofuran 30ml, azobisisobutironitoriru196mg (40 mmol-l-1) was added there, and it *****(ed) at 60-65 degrees C under argon atmosphere. It cooled radiationally 1 hour after, and ligroin 300ml was filled with reaction mixture, and depositing precipitate was carried out the ** exception. 1.92g of specified substance was obtained by carrying out reprecipitation refining further once again (53% of yield). The weight average molecular weight by GPC was 21500. 1 H-NMR determined composition x and y.

[0066] (Examples 10 and 11) The polymerization of the preparation ratio of the methacrylate obtained in the example 1 and the methacrylate obtained in the example 3 was changed and carried out like the example 9. The copolymerization ratio (x/y) of the obtained polymer and weight average molecular weight are shown in Table 2.

[0067]

[Table 2]

(表2)

	仕込み比	x/y	重量平均分子量
実施例10	0.2/0.8	0.21/0.79	20800
実施例11	0.8/0.2	0.82/0.18	21900

(Examples 12 and 13) The polymerization of the amount (concentration) of azobisisobutironitoriru was changed and carried out like the example 9. The copolymerization ratio (x/y) and weight average molecular weight of a polymer are shown in Table 3.

[0068]

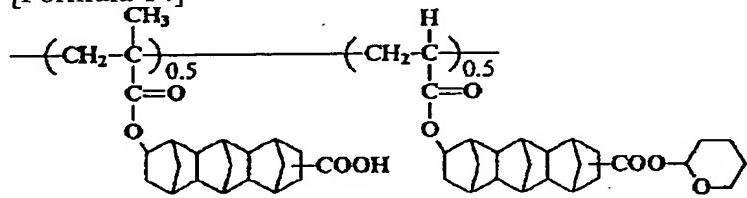
[Table 3]

(表3)

	AIBN濃度	x/y	重量平均分子量
実施例12	10 mmol·l ⁻¹	0.49/0.51	84000
実施例13	80 mmol·l ⁻¹	0.5/0.5	6400
実施例9	40 mmol·l ⁻¹	0.5/0.5	21500

(Example 14) The copolymer of the methacrylate obtained in the example 2, and the acrylate obtained in the example 5 (set to a general formula (2).) R4 -- a methyl group and R6 -- a hydrogen atom, and R5 and R7 -- passing -- KISASHIKURO [-- 6. -- 6.1. -- 13, 6.110, 13.02, 7.09, and 14] -- a heptadecane diyl machine and R8 -- a tetrahydropyran-2-IRU machine, x= 0.5, y= 0.5, and z= 0 [0069]

[Formula 14]

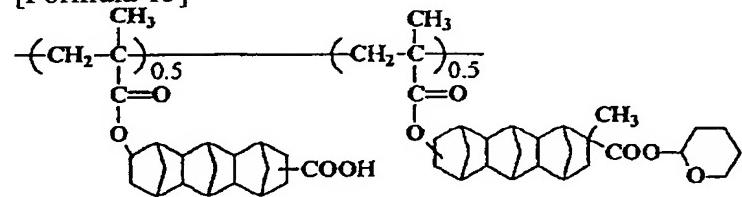


It compounded using the acrylate which replaced with the methacrylate obtained in the example 1 like the example 9, and was obtained in the example 5. Weight average molecular weight was 22000.

[0070] (Example 15) The copolymer of the methacrylate obtained in the example 2, and the methacrylate obtained in the example 6 (set to a general formula (2).) R4 and R6 -- a methyl group and R5 -- passing -- KISASHIKURO [-- 6. -- 6.1. -- 13, 6.110, 13.02, 7.09, and 14] -- a heptadecane diyl machine and R7 -- methyl hexa cyclo [-- 6. -- 6.1. -- 13, 6.110, 13.02, 7.09, and 14] -- a heptadecane diyl machine and R8 -- a tetrahydropyran-2-IRU machine, x= 0.5,

[0071]

[Formula 15]

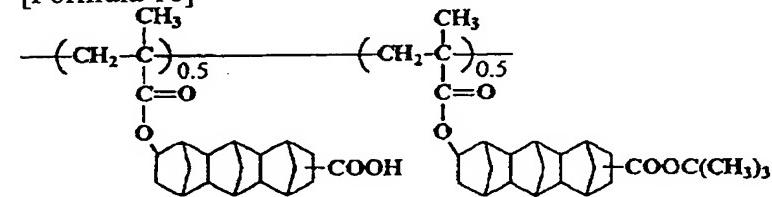


It compounded using the methacrylate which replaced with the methacrylate obtained in the example 1 like the example 9, and was obtained in the example 6. Weight average molecular weight was 21200.

[0072] (Example 16) the copolymer (a general formula (2) -- setting -- R4 and R6 -- a methyl group, and R5 and R7 -- passing -- KISASHIKURO [-- 6. -- 6.1. -- 13, 6.110, 13.02, 7.09, and 14] -- a heptadecane diyl machine and R8 -- t-butyl, x= 0.5, y= 0.5, and z= 0) of the methacrylate obtained in the example 2, and the

[0073]

[Formula 16]



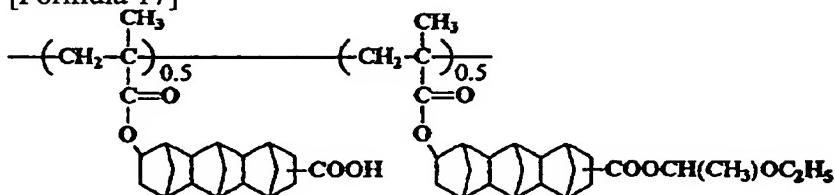
It compounded using the methacrylate which replaced with the methacrylate obtained in the example 1 like the example 9, and was obtained in the example 3. Weight average molecular weight was

23500.

[0074] (Example 17) the copolymer (a general formula (2) -- setting -- R4 and R6 -- a methyl group, and R5 and R7 -- passing -- KISASHIKURO [-- 6. -- 6.1. -- 13, 6.110, 13.02, 7.09, and 14] -- a heptadecane diyl machine and R8 -- an ethoxy ethyl group, x= 0.5, y= 0.5, and z= 0) of the methacrylate obtained in the example 2, and the

[0075]

[Formula 17]

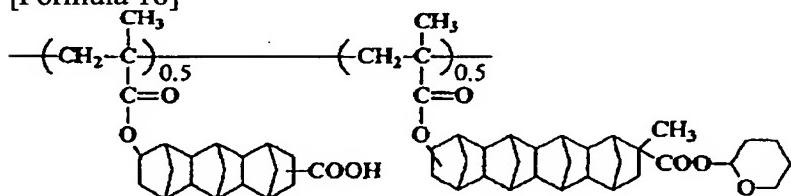


It compounded using the methacrylate which replaced with the methacrylate obtained in the example 1 like the example 9, and was obtained in the example 4. Weight average molecular weight was 20600.

[0076] (Example 18) The copolymer of the methacrylate obtained in the example 2, and the methacrylate obtained in the example 7 (set to a general formula (2).) R4 and R6 -- a methyl group and R5 -- passing -- KISASHIKURO [-- 6. -- 6.1. -- 13, 6.110, 13.02, 7.09, and 14] -- a heptadecane diyl machine and R7 -- 8.8.0.12, 9.14, 7.111 and 18.113, 16.03, a methyl octacyclo [8.012, 17] docosane diyl machine, and R8 -- a tetrahydropyran-2-IRU machine, x= 0.5, y

[0077]

[Formula 18]

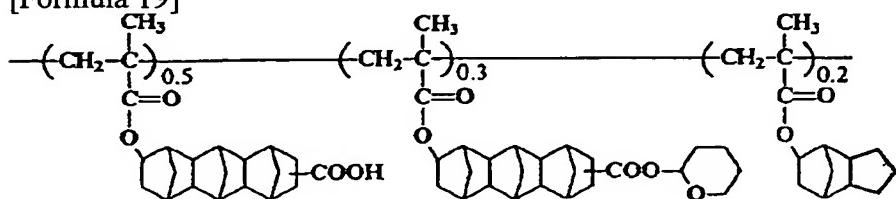


It compounded using the methacrylate which replaced with the methacrylate obtained in the example 1 like the example 9, and was obtained in the example 7. Weight average molecular weight was 24300.

[0078] (Example 19) The methacrylate obtained in the example 1, the methacrylate obtained in the example 2, and tricyclo [5. 2.1.02, ternary polymerization object of 6] desyl methacrylate (set to a general formula (2).) R4, R6, and R9 -- a methyl group, and R5 and R7 -- passing -- KISASHIKURO [-- 6. -- 6.1. -- 13, 6.110, 13.02, 7.09, and 14] -- a heptadecane diyl machine and R8 -- a tetrahydropyran-2-IRU machine and R10 -- tricyclo [- 5. -- 2. -- 1.02, 6] decyl group, x= 0.5, y= 0.3, and z=

[0079]

[Formula 19]



Methacrylate 3g obtained in the example 1 in 100ml eggplant flask, Methacrylate 4.05g obtained in the example 2, and tricyclo [5. 2.1.02 and 6] desyl methacrylate (Hitachi Chemical Co., Ltd. make, goods number FA-513M) 1g were dissolved in dryness tetrahydrofuran 66ml, azobisisobutironitoriru433mg (40mmol, 1-1) was added there, and it *****(ed) at 60-65 degrees C under argon atmosphere. It cooled radiationally 1 hour after, and ligroin 700ml was filled with reaction mixture, and precipitation which deposited was carried out the ** exception. 4.2g of

specified substance was obtained by carrying out reprecipitation refining further once again (52% of yield). Weight average molecular weight was 23800.

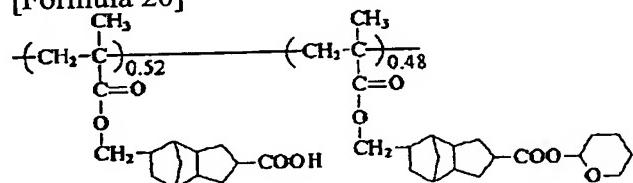
[0080] (Example 20) 2g of resins obtained in the example 9 was dissolved in diethylene-glycol wood-ether 10g, and it filtered using the 0.2-micrometer Teflon filter. Next, on the 3 inch silicon substrate, the spin coat application was carried out, for 90 degrees C and 60 seconds, the **-king was performed on the hot plate and the thin film of 0.7 micrometers of thickness was formed.

[0081] The etch rate [as opposed to CF4 gas for the obtained thin film] was measured using the DEM451 reactive-ion-etching (RIE) equipment made from Japanese ** Anelva. Etching conditions were set to Power=100W, pressure =5Pa, and quantity-of-gas-flow =30sccm. A result is shown in Table 4.

[0082] Similarly, the etch rate was measured also about the resin obtained in the example 18 and the example 19. The resin of the following structure of the indication to JP,8-259626,A as an example of reference (the carbon number of an owner bridge cyclic-hydrocarbon machine is 10)

[0083]

[Formula 20]



Moreover, the result of the poly (methyl methacrylate) application film which are poly (vinyl phenol) currently used as an example of comparison as a **-SU resin of a novolak resist (PFI[by Sumitomo Chemical Co., Ltd.]-15A) and a KrF resist and the resin which does not have an owner bridge cyclic-hydrocarbon machine in the molecular structure, either is also shown. In addition, the etch rate of each resin shows the relative value at the time of setting a novolak resist to 1.

[0084]

[Table 4]

(表4)

	エッティング速度 (相対比)
実施例9の樹脂	0.95
実施例18の樹脂	0.90
実施例19の樹脂	0.85
参考例	1.2
ポリ(メチルメタクリレート)	1.9
ポリ(ビニルフェノール)	1.2
ノボラクレジスト(PFI-15A)	1

It is ***** or ** which the resin of this invention has a slow etch rate to CF4 gas, and is excellent in dry etching resistance from the above-mentioned result. Moreover, it turns out further that etching resistance can be improved by what the carbon number of an owner bridge cyclic-hydrocarbon machine expressed with R5 and R7 in a general formula (2) from comparison with the example of reference is increased for (the invention in this application carbon numbers 17-23).

[0085] (Examples 21 and 22) The resist which consists of the following composition was prepared. (a) resin (example 9): -- 2g (b) photo-oxide generating agent (triphenylsulfonium triflate): -- 0.02g(c) diethylene-glycol wood-ether: -- use the 0.2-micrometer Teflon filter for the 10.5g above-mentioned mixture -- it passed and the resist was prepared On the 3 inch quartz substrate, the spin coat application of this resist was carried out, it carried out **-KU on the hot plate for 1 minute at 90 degrees C, and the thin film of 1 micrometer of thickness was formed.

[0086] The wavelength dependency of the permeability of the obtained thin film was measured using the spectrophotometer for ultraviolet and visible region. The permeability in 193.4nm which is the main wavelength of an ArF excimer laser is shown in Table 5.

[0087] Similarly, it measured also about the resin obtained in the example 16.

[0088] As shown in Table 5, the photoresist constituent of this invention checked that transparency

sufficient as a monolayer resist was shown.

[0089]

[Table 5]

(表5)

		透過率 (% / μm)
実施例 21	実施例9の樹脂を含有するレジスト	55
実施例 22	実施例16の樹脂を含有するレジスト	60

(Examples 23 and 24) The wafer which formed membranes on Si substrate at 0.5-micrometer ** was put into the stuck type exposure experimental aircraft enough purged with nitrogen using the resist shown in the examples 21 and 22, respectively. The mask which drew the pattern with chromium on the quartz board was stuck on the resist film, and ArF excimer laser light was irradiated through the mask. After that, for 90 degrees C and 60 seconds, it carried out **-KU on the hot plate, and development by dip coating was performed for 60 seconds in TMAH (tetramethylammonium hydroxide) solution 23 degrees C of 0.238% of solution temperature, and pure water performed rinse processing for 60 seconds continuously, respectively immediately.

[0090] Consequently, only the exposure portion of a resist film dissolved in the developer, and was removed, and the pattern of a positive type was obtained. Moreover, although the pattern resolved with the scanning electron microscope (SEM, the Hitachi make, SE-4100) was observed, phenomena, such as pattern peeling, were not seen. The result of sensitivity and resolution is shown in Table 6.

[0091]

[Table 6]

(表6)

		解像度 ($\mu\text{mL/S}$)	感度 (mJ/cm^2)
実施例 23	実施例9の樹脂を含有するレジスト	0.2	2
実施例 24	実施例16の樹脂を含有するレジスト	0.2	8

The above result showed that the photoresist constituent of this invention had the outstanding resolving property. Moreover, since there were no phenomena, such as pattern peeling, it has checked excelling also in substrate adhesion.

[0092]

[Effect of the Invention] According to this invention, a solubility difference is discovered before and after exposure, and negatives can be further developed with an alkaline-water solution after exposure, and it has high substrate adhesion, and the optical transparency over light 220nm or less is high, the photoresist material which was further excellent in etching resistance can be offered so that clearly from the above explanation, and in manufacture of a semiconductor device, the detailed pattern formation using ArF excimer laser light is possible.

[Translation done.]

17

(

(

012401626 **Image available**

WPI Acc No: 1999-207734/199918

XRAM Acc No: C99-060732

XRPX Acc No: N99-153107

Photo-resist composition useful for lithographic - comprises methacrylate (co)polymer, giving high transparency and improved etching resistance

Patent Assignee: NEC CORP (NIDE); NIPPON ELECTRIC CO (NIDE)

Number of Countries: 002 Number of Patents: 003

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week	
JP 10287712	A	19981027	JP 9799064	A	19970416	199918	B
JP 2943759	B2	19990830	JP 9799064	A	19970416	199941	
KR 98081458	A	19981125	KR 9813588	A	19980416	200005	

Priority Applications (No Type Date): JP 9799064 A 19970416

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

JP 10287712	A	12	C08F-020/12
-------------	---	----	-------------

JP 2943759	B2	12	C08F-020/18	Previous Publ. patent JP 10287712
------------	----	----	-------------	-----------------------------------

KR 98081458	A		C07C-069/66
-------------	---	--	-------------

Abstract (Basic): JP 10287712 A

The cpd(s). of formula (1) are new. R1 = H or methyl; R2 = 17 - 23 C divalent cyclic hydrocarbyl having bridge structure(s); R3 = H or decomposable gp(s) with acids.

USE - The composition is adapted for a lithographic use.

ADVANTAGE - The methacrylate gives the polymer which can form a membrane with good resistance to dry-etching. The composition has high transparency and improved etching resistance.

Dwg. 0/0

Title Terms: PHOTO; RESIST; COMPOSITION; USEFUL; LITHO; COMPRISE;
METHACRYLATE; CO; POLYMER; HIGH; TRANSPARENT; IMPROVE; ETCH; RÉSISTANCE

Derwent Class: A14; A89; G06; L03; P84

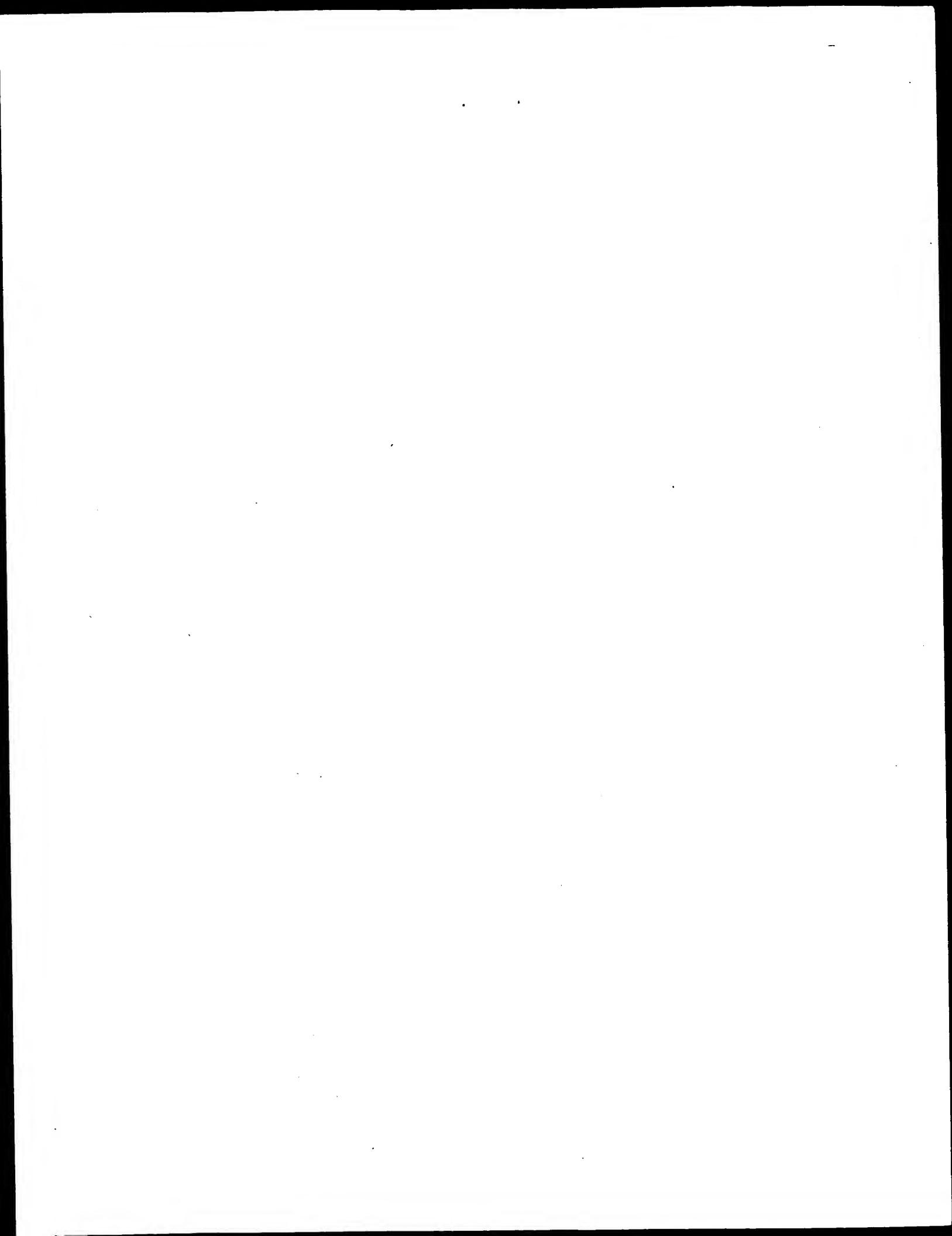
International Patent Class (Main): C07C-069/66; C08F-020/12; C08F-020/18

International Patent Class (Additional): C07C-069/54; C07C-069/757;

C07D-309/12; C08F-020/28; C09D-133/04; G03F-007/033; G03F-007/038;

G03F-007/039

File Segment: CPI; EngPI



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-287712

(43)公開日 平成10年(1998)10月27日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 8 F 20/12
C 0 7 C 69/54
69/757
G 0 3 F 7/033

識別記号

F I
C 0 8 F 20/12
C 0 7 C 69/54
69/757
G 0 3 F 7/033

B
Z

審査請求 有 請求項の数 6 O.L (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平9-99064

(22)出願日 平成9年(1997)4月16日

(71)出願人 000004237
日本電気株式会社
東京都港区芝五丁目7番1号
(72)発明者 前田 勝美
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
式会社内
(72)発明者 岩佐 繁之
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
式会社内
(72)発明者 中野 嘉一郎
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
式会社内
(74)代理人 弁理士 若林 忠

最終頁に続く

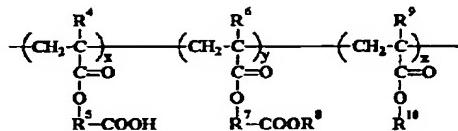
(54)【発明の名称】 (メタ)アクリレート、重合体、フォトレジスト組成物およびそれを用いたパターン形成方法

(57)【要約】

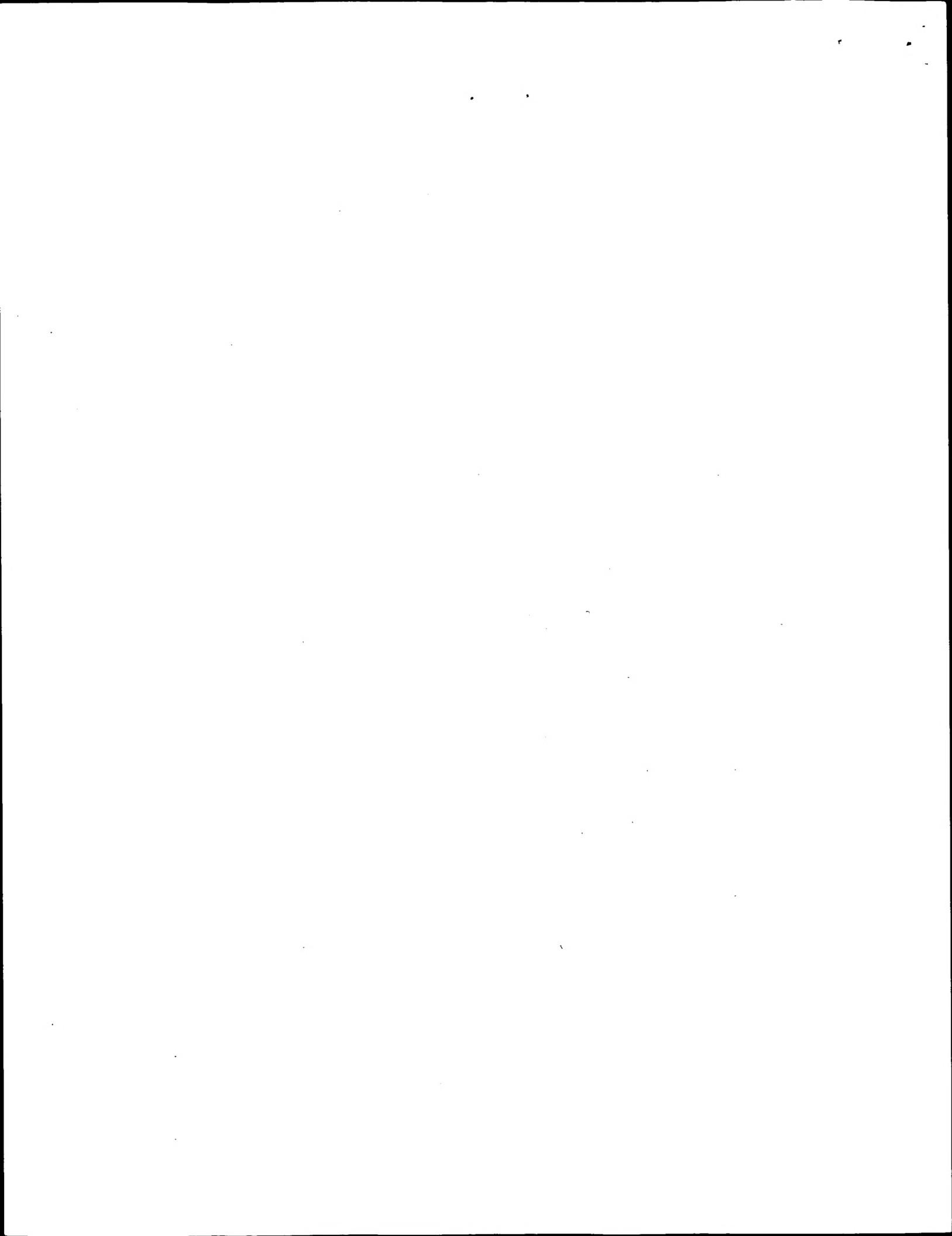
【課題】 220 nm以下の光に対する光透明性が高
く、且つエッチング耐性が向上した化学增幅型フォトレ
ジスト組成物を提供する。

【解決手段】 一般式

【化1】



(式中、R⁴、R⁶、R⁹は水素原子またはメチル基、
R⁵、R⁷は有橋環式炭化水素基を有する炭素数17~2
3の2価の炭化水素基、R⁸は酸により分解する基、R
¹⁰は水素原子または炭素数1~12の炭化水素基を表
す。x+y+z=1、xは0~1、yは0~1、zは0
~0.9を表す。)で示され、重量平均分子量が100
0~50000である重合体と光酸発生剤を含有する
フォトレジスト組成物。

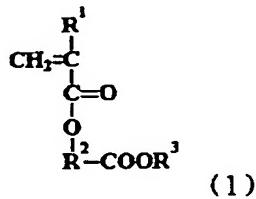


炭化水素基を有する炭素数17～23の2価の炭化水素基、R³は酸により分解する基または水素原子を表す。)で示される(メタ)アクリレート。

【請求項1】 請求項1記載の一般式(1)で示される(メタ)アクリレートを単独で重合、あるいは他の共重合性化合物と共に重合させて成る重量平均分子量が100～500000である重合体。

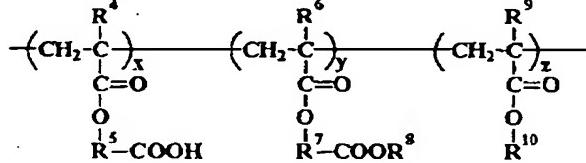
【請求項2】 一般式(2)

【化1】



(式中、R¹は水素原子またはメチル基、R²は有橋環式

10



(式中、R⁴、R⁶、R⁸は水素原子またはメチル基、R⁵、R⁷は有橋環式炭化水素基を有する炭素数17～23の2価の炭化水素基、R⁸は酸により分解する基、R¹⁰は水素原子または炭素数1～12の炭化水素基を表す。x+y+z=1、xは0～1、yは0～1、zは0～0.9を表す。)で示され、重量平均分子量が1000～500000である重合体。

【請求項4】 少なくとも請求項2又は3記載の重合体を70～99.8重量%、及び露光により酸を発生する光酸発生剤を0.2～30重量%含有するフォトレジスト組成物。

【請求項5】 請求項4記載のフォトレジスト組成物を被加工基板上に塗布する工程、180～220nmの波長の光で露光する工程、ベークを行う工程、及び現像を行う工程を少なくとも有することを特徴とするパターン形成方法。

【請求項6】 露光光がArFエキシマレーザ光である請求項5記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、(メタ)アクリレート、重合体、フォトレジスト組成物およびパターン形成方法に関する。さらに詳しくは、半導体素子の製造におけるフォトリソグラフィー工程において、特に波長が220nm以下の光を露光光とするリソグラフィーに好適なフォトレジスト組成物およびパターン形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 半導体デバイスに代表されるハーフミクロンオーダーの微細加工を必要とする各種電子デバイス製造の分野では、デバイスのより一層の高密度・高集積化の要求が高まっている。そのため、微細パターン形成のためのフォトリソグラフィー技術に対する要求がますます厳しくなっている。

【0003】 パターンの微細化を図る手段の一つとして、レジストのパターン形成の際に使用される露光光を短波長化する方法がある。256Mピット(加工寸法が0.25μm以下)DRAMの量産プロセスには、i線(波長=365nm)に代えて、より短波長のKrFエキシマレーザ(波長=248nm)を露光光源として利用することが現在積極的に検討されている。

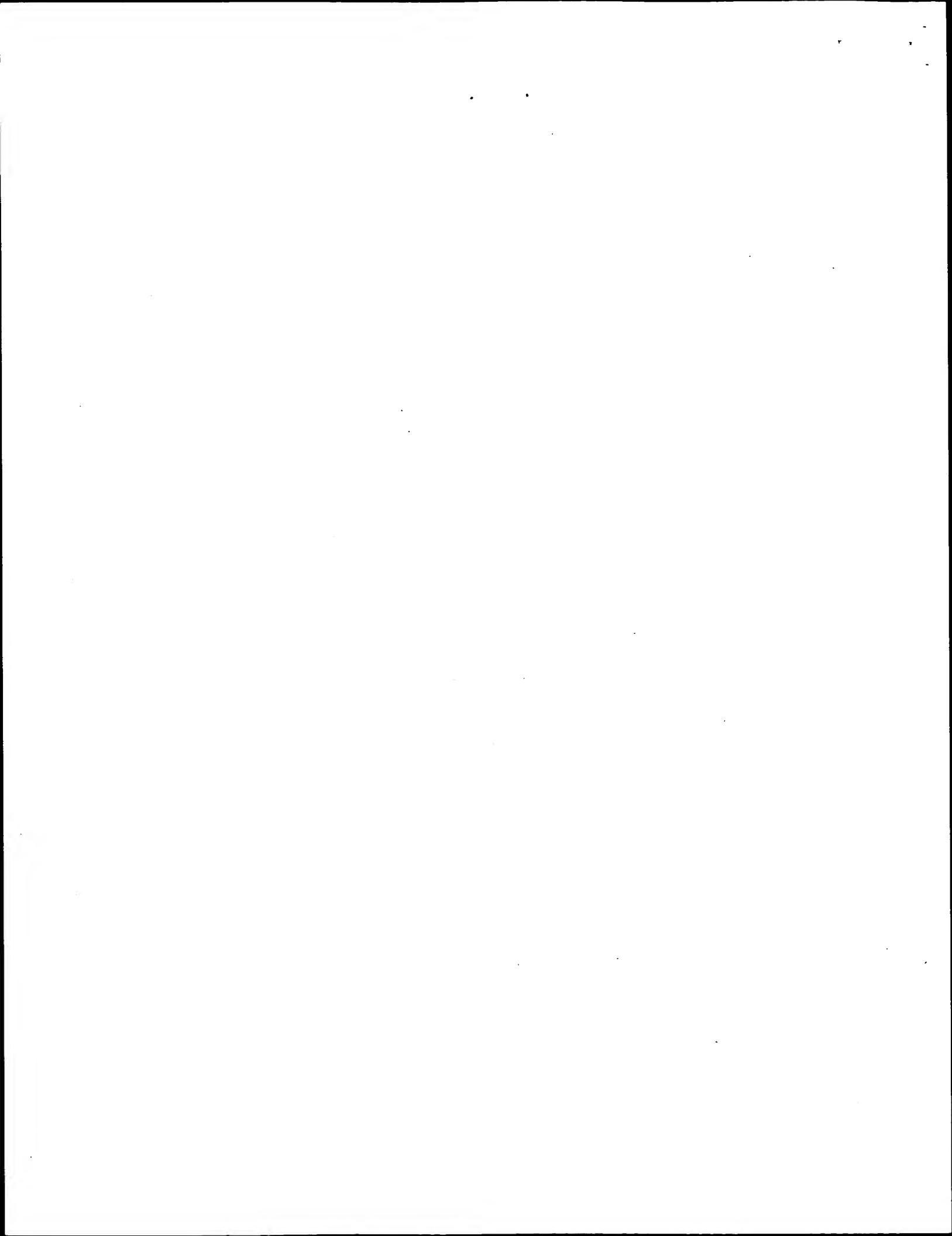
【0004】 しかし、さらに微細な加工技術(加工寸法が0.18μm以下)を必要とする1Gピット以上の集積度を持つDRAMの製造には、より短波長の光源が必要とされており、特にArFエキシマレーザ(193nm)を用いたフォトリソグラフィーの利用が最近提案されている(ドナルドC.ホッファーら、ジャーナル・オブ・フォトポリマー・サイエンス・アンド・テクノロジー(Journal of Photopolymer Science and Technology)、9巻(3号)、387～397頁(1996年))。

【0005】 このため、ArF光を用いたフォトリソグラフィーに対応するレジストの開発が望まれている。このArF露光用レジストは、レーザ発振の原料であるガスの寿命が短いことやレーザ装置自体が高価であること等から、レーザのコストパフォーマンスの向上を満たすものである必要がある。

【0006】 また、このArF露光用レジストは、加工寸法の微細化に対応する高解像性に加え、高感度化への要求も高い。レジストの高感度化の方法としては、感光剤である光酸発生剤を利用した化学增幅型レジストがよく知られており、代表的な例として特開平2-27660号公報には、トリフェニルスルホニウム・ヘキサフルオロアーセナートとポリ(p-tert-ブトキシカルボニルオキシ-α-メチルスチレン)の組み合わせからなるレジストが記載されている。化学增幅型レジストは現在、KrFエキシマレーザ用レジストに広く用いられている(例えば、ヒロシイトー、C.グランツウイル

40

50



ソン、アメリカン・ケミカル・ソサイアティ・シンポジウム・シリーズ242巻、11~23頁(1984年)。化学增幅型レジストの特徴は、含有成分である光酸発生剤から光照射により発生したプロトン酸が、露光後の加熱処理によりレジスト樹脂などと酸触媒反応を起こすことである。このようにして、光反応効率(1光子あたりの反応)が1未満の従来のレジストに比べて飛躍的な高感度化を達成している。現在では、開発されるレジストの大半が化学增幅型であり、露光源の短波長化に対応した高感度材料の開発には、化学增幅機構の採用が必須となっている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ArFエキシマレーザに代表される220nm以下の短波長光を用いたリソグラフィーにおいては、微細パターンを形成するための化学增幅型フォトレジストの樹脂成分に対して、従来の材料では満足できない新たな特性、すなわち220nm以下の露光光に対する高透明性とドライエッティング耐性が必要とされている。

【0008】g線(438nm)、i線(365nm)、KrFエキシマレーザ(248nm)を用いる従来のリソグラフィーにおいては、フォトレジスト組成物の樹脂成分は、ノボラック樹脂あるいはポリ(p-ビニルフェノール)など構造単位中に芳香環を有する樹脂が利用されており、この芳香環のドライエッティング耐性により樹脂のエッティング耐性を維持できた。しかし、芳香環を有する樹脂は220nm以下の波長の光に対する光吸収が極めて強い。そのため、レジスト表面で大部分の露光光が吸収され、露光光が基板まで透過せず、微細なレジストパターン形成ができない。よって、従来の樹脂は、そのまま220nm以下の短波長光を用いたフォトリソグラフィーに適用できない。このため、芳香環を含まず且つエッティング耐性を有し、220nm以下の波長に対して透明な樹脂材料が切望されている。

【0009】ArFエキシマレーザ光(193nm)に対し透明性を持ち、なおかつドライエッティング耐性を持つ高分子化合物としては、脂環族高分子であるアダマンチルメタクリレート単位を持つ共重合体(武智ら、ジャーナル・オブ・フォトポリマー・サイエンス・アンド・テクノロジー(Journal of Photopolymer Science and Technology)、5巻(3号)、439~446頁(1992年))や、イソポルニルメタクリレート単位を持つ共重合体(R. D. アレン(R.D.Allen)ら、ジャーナル・オブ・フォトポリマー・サイエンス・アンド・テクノロジー、8巻(4号)、623~636頁(1995年)、同9巻(3号)、465~474頁(1996年))、或いはメンチルメタクリレート単位を持つ共重合体(信田ら、ジャーナル・オブ・フォトポリマー・サイエンス・アンド・テクノロジー、9巻(3号)、457~464頁(1996年))等が提案されている。

【0010】しかし、上記の樹脂においては、ドライエッティング耐性を有するアダマンタン含有残基単位、イソポルニル含有残基単位またはメンチル含有残基単位中に、露光前後の溶解度差を発現しうる残基を有していない。さらにこれら脂環基には、アルカリ水溶液に対する溶解性を発現し、また基板密着性を有する基(例えば、カルボキシル基等)を有していない。このため、脂環基を有するモノマーの単独重合体では、疎水性が高く被加工基板(例えば、シリコン基板)との密着性が悪く、均一な塗布膜を再現性よく形成することは困難であり、しかも露光前後の溶解速度差を発現しうる残基を持たないため、露光によりパターン形成できない。そのため上記の樹脂では、t-ブチルメタクリレートやテトラヒドロメタクリレート等の溶解度差を發揮し得るコモノマーやメタクリル酸のような基板密着性を持つコモノマーとの共重合体とすることにより初めてレジストの樹脂成分として利用できる。しかし、このコモノマーはドライエッティング耐性が著しく低く、しかもその含有率は約50モル%必要である。そのためドライエッティング耐性が著しく低下し、耐ドライエッティング性樹脂としての実用性に乏しい。

【0011】このため、220nm以下の光に対する光透明性が高く、エッティング耐性が高く、且つ露光前後の溶解度差を発揮しうる官能基を有し、さらに露光後にアルカリ水溶液で現像でき、基板密着性の向上した新しいレジスト用樹脂材料が切望されている。

【0012】これらの要件を満足する新規な樹脂として本発明者らは以前、特開平8-259626号公報に開示の樹脂を開発したが、ドライエッティング耐性のさらなる向上が望まれている。

【0013】そこで本発明の目的は、220nm以下の露光光、特に180~220nmの露光光を用いたリソグラフィーに用いられる化学增幅型フォトレジスト組成物において、露光前後に溶解度差が発現し、さらに露光後にアルカリ水溶液で現像でき、また高い基板密着性を有し、且つ、220nm以下の光に対する光透明性が高く、さらにエッティング耐性が向上したフォトレジスト組成物を提供することである。

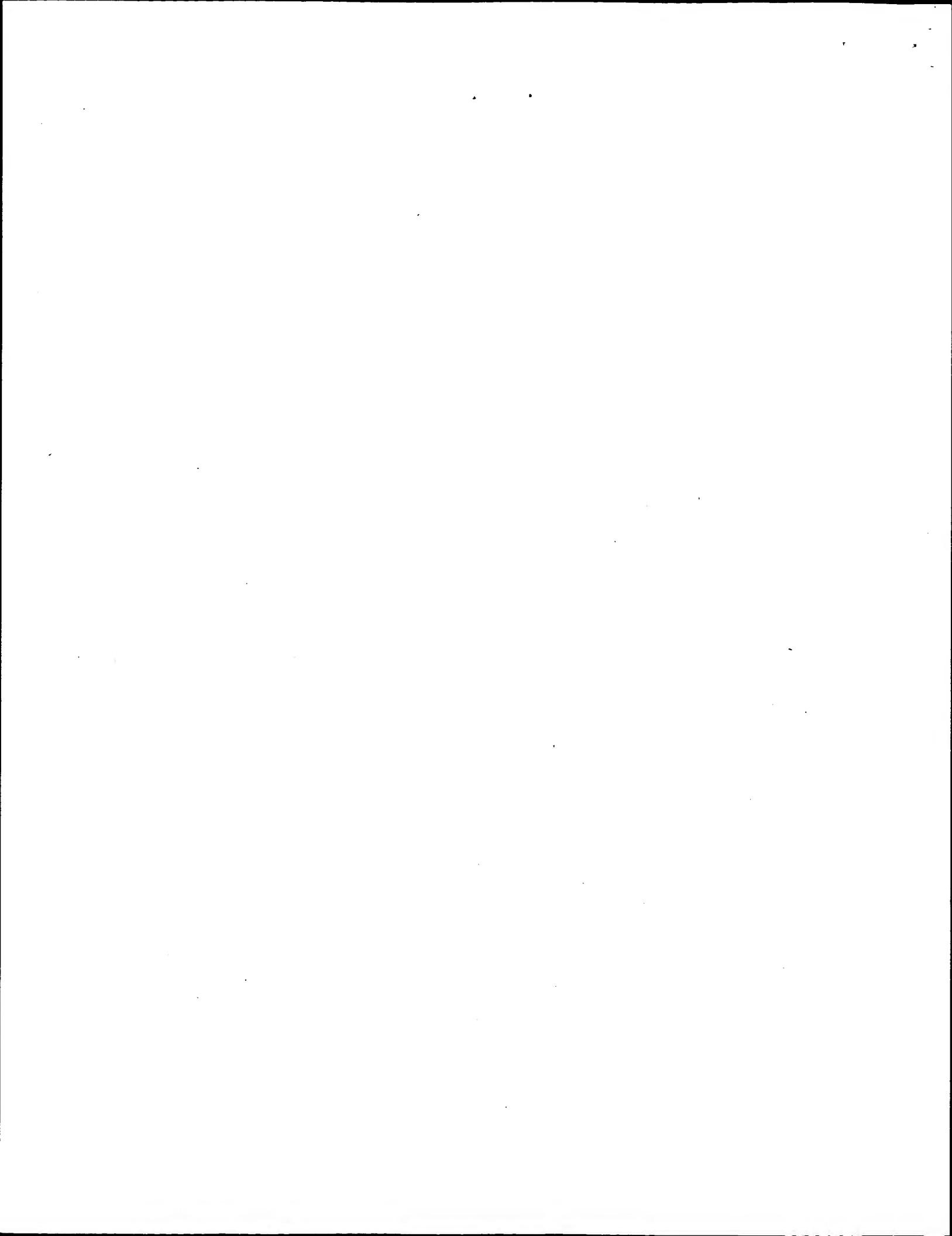
【0014】

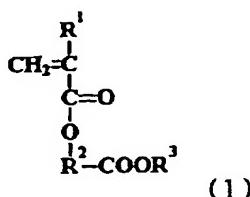
【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的を達成するために種々の検討を重ねた結果、本発明を完成した。

【0015】第1の発明は、一般式(1)

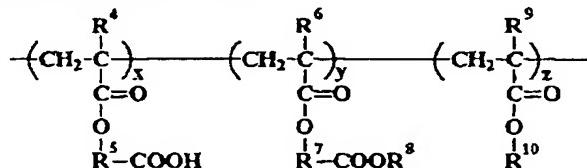
【0016】

【化3】





(式中、R¹は水素原子またはメチル基、R²は有橋環式炭化水素基を有する炭素数17～23の2価の炭化水素基、R³は酸により分解する基または水素原子を表す。)



(式中、R⁴、R⁶、R⁹は水素原子またはメチル基、R⁵、R⁷は有橋環式炭化水素基を有する炭素数17～23の2価の炭化水素基、R⁸は酸により分解する基、R¹⁰は水素原子または炭素数1～12の炭化水素基を表す。x+y+z=1、xは0～1、yは0～1、zは0～0.9を表す。)で示され、重量平均分子量が1000～500000である重合体に関する。

【0020】第4の発明は、少なくとも第2又は第3の発明の重合体を70～99.8重量%、及び露光により酸を発生する光酸発生剤を0.2～30重量%含有するフォトレジスト組成物に関する。

【0021】第5の発明は、第4の発明のフォトレジスト組成物を被加工基板上に塗布する工程、180～220nmの波長の光で露光する工程、ペークを行う工程、及び現像を行う工程を少なくとも有することを特徴とするパターン形成方法に関する。上記方法においては、所望により、塗布工程の後にプリペークを行ってもよい。

【0022】第6の発明は、露光光がArFエキシマレーザ光である第5の発明のパターン形成方法に関する。

【0023】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を挙げて詳細に説明する。

【0024】一般式(1)において、R¹は水素原子またはメチル基であり、R²は有橋環式炭化水素基を有する炭素数17～23の2価の炭化水素基である。R²の具体例としては、表1に示すような、ヘキサシクロ[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]ヘプタデカンジイル基、メチルヘキサシクロ[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]ヘプタデカンジイル基、オクタシクロ[8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]ドコサンジイル基、メチルオクタシクロ[8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]ドコサンジイル基などが挙げられる。

【0025】R³は、水素原子、または酸により分解す

す。)で示される(メタ)アクリレートに関する。

【0017】第2の発明は、第1の発明の一般式(1)で示される(メタ)アクリレートを単独で重合、あるいは他の共重合性化合物と共に重合させて成る重量平均分子量が1000～500000である重合体に関する。

【0018】第3の発明は、一般式(2)

【0019】

【化4】

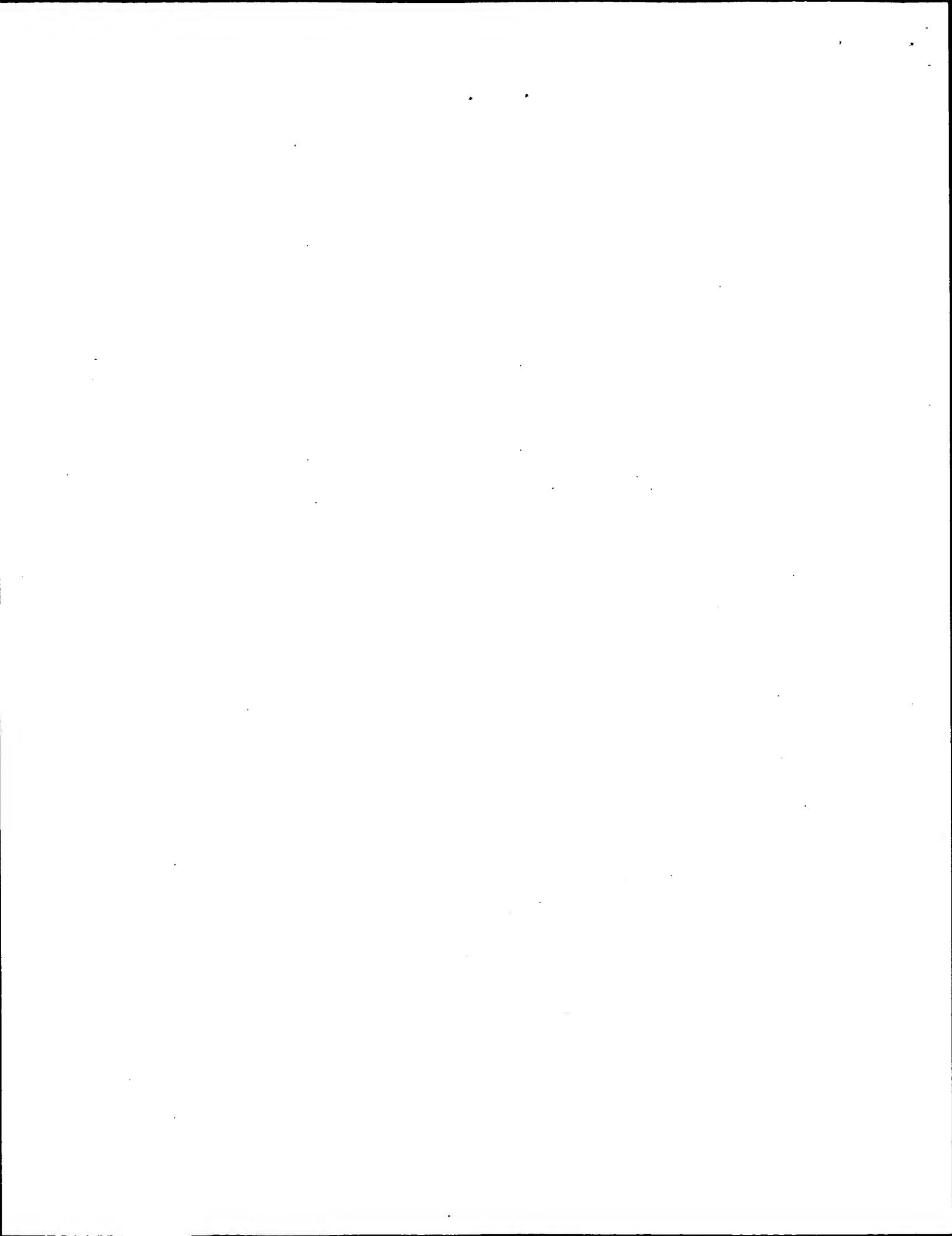
る基であり、具体的には、t-ブチル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、テトラヒドロフラン-2-イル基、4-メトキシテトラヒドロピラン-4-イル基、1-エトキシエチル基、1-ブトキシエチル基、1-プロポキシエチル基、3-オキソシクロヘキシル基などが挙げられる。

【0026】一般式(1)で示される(メタ)アクリレートを単独で重合、あるいは他の共重合性化合物と共に重合させて成る重合体の一例としては、一般式(2)で示される樹脂が挙げられる。

【0027】一般式(2)において、R⁴、R⁶、R⁹は水素原子またはメチル基を表わす。R⁵、R⁷は有橋環式炭化水素基を有する炭素数17～23の2価の炭化水素基であり、具体的には、表1に示すような、ヘキサシクロ[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]ヘプタデカンジイル基、メチルヘキサシクロ[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]ヘプタデカンジイル基、オクタシクロ[8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]ドコサンジイル基、メチルオクタシクロ[8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]ドコサンジイル基などが挙げられる。

【0028】R⁸は酸により分解する基であり、具体的には、t-ブチル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、テトラヒドロフラン-2-イル基、4-メトキシテトラヒドロピラン-4-イル基、1-エトキシエチル基、1-ブトキシエチル基、1-プロポキシエチル基、3-オキソシクロヘキシル基などが挙げられる。

【0029】R¹⁰は水素原子、または炭素数1～12の炭化水素基であり、具体的には、メチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、シクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デシル基、ノルボニル基、アダマンチル基、イソボルニル基などを表す。



【0030】

【表1】

(表1)

R^2, R^5, R^7	基の化学構造
ヘキサシクロ [6. 6. 1. 1 ^{3. 6.} 1 ^{10. 13.} 0 ^{2. 7.} 0 ^{9. 14}] ヘプタデカンジイル基	
メチルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1 ^{3. 6.} 1 ^{10. 13.} 0 ^{2. 7.} 0 ^{9. 14}] ヘプタデカンジイル基	
オクタシクロ [8. 8. 0. 1 ^{2. 9.} 1 ^{4. 7.} 1 ^{11. 1.} 8. 1 ^{13. 16.} 0 ^{3. 6.} 0 ^{12. 17}] ドコサンジイル基	
メチルオクタシクロ [8. 8. 0. 1 ^{2. 9.} 1 ^{4. 7.} 1 ^{11. 18.} 1 ^{13. 16.} 0 ^{3. 6.} 0 ^{12. 17}] ドコサンジイル基	

一般式(1)で示される(メタ)アクリレートのうち、
 R^1 がメチル基、 R^2 がヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3. 6.} 1^{10. 13.} 0^{2. 7.} 0^{9. 14}] ヘプタデカンジイル基、 R^3 がテトラヒドロピラン-2-イル基であるビニルモノマーは、例えば以下のようにして合成される。

【0031】まず、8-メトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2. 5.} 1^{7. 10.}] -3-ドデセンとジシクロペントジエンを170~180℃で17時間反応させることでメトキシカルボニルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3. 6.} 1^{10. 13.} 0^{2. 7.} 0^{9. 14}] ヘプタデセンを得た。

【0032】次に、このメトキシカルボニルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3. 6.} 1^{10. 13.} 0^{2. 7.} 0^{9. 14}] ヘプタデセンをアルカリ加水分解した後、カルボキシル基をテトラヒドロピラニル基で保護することでテトラヒドロピラニルオキシカルボニルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3. 6.} 1^{10. 13.} 0^{2. 7.} 0^{9. 14}] ヘプタデセンを得た。

【0033】続いて、ボラン-テトラヒドロフラン錯体を用いてヒドロキシリル基を導入し、さらにメタクリルロイルクロリドと反応させて、目的とするメタクリレートを得た。

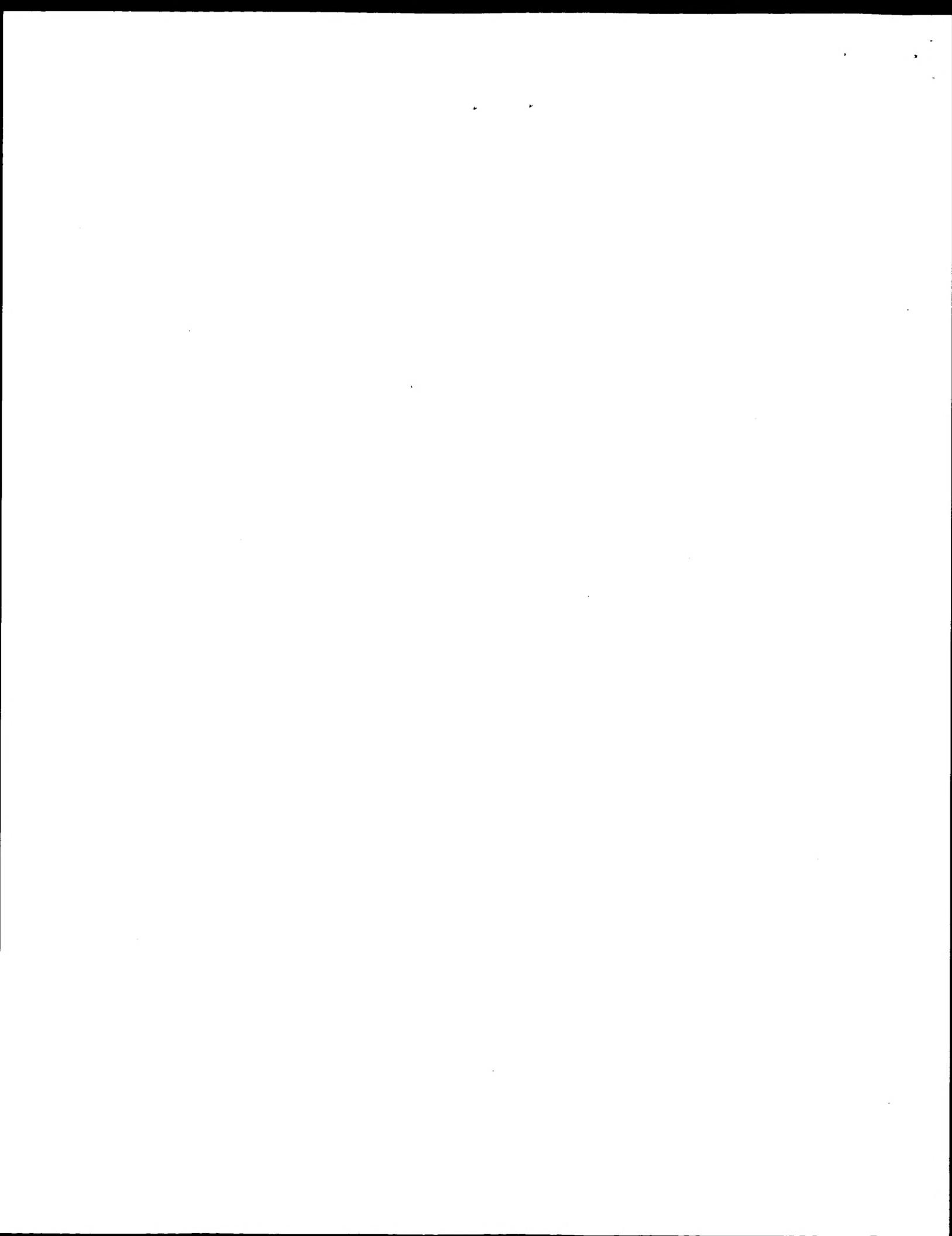
【0034】一般式(1)で示される(メタ)アクリレートの単独重合体、および一般式(1)で示される(メタ)アクリレートと他の重合性化合物とを共重合させて成る重合体は、ラジカル重合やイオン重合などの通常の重合方法によって得ることが可能である。例えば、乾燥テトラヒドロフラン中、不活性ガス(アルゴン、窒素など)雰囲気下、適当なラジカル重合開始剤(例えば、アソビスイソブチロニトリル、モノマー/開始剤の仕込みモル比=8~200)を加え、50~70℃で0.5~1.2時間加熱攪拌することにより行われる。

【0035】また、本発明の重合体の重量平均分子量は1000~500000であり、より好ましくは5000~200000である。また共重合体のモノマーの仕込み割合およびその他の重合条件を選定することにより、組成・分子量など任意の共重合体を得ることができる。

【0036】本発明のフォトレジスト組成物の構成要素である光酸発生剤は、400nm以下、好ましくは180nm~220nmの範囲の光の照射により酸を発生する光酸発生剤であることが望ましく、なおかつ先に示した本発明における高分子化合物等との混合物が有機溶媒に十分に溶解し、かつその溶液がスピンドルコートなどの製膜法で均一な塗布膜が形成可能なものであれば、いかなる光酸発生剤でもよい。また、単独でも、2種以上を混合して用いてもよい。

【0037】本発明において使用可能な光酸発生剤としては、例えば、ジャーナル・オブ・ジ・オーガニック・ケミストリー(Journal of the Organic Chemistry)、43巻、15号、3055~3058頁(1978年)に記載されているJ. V. クリベロ(J.V. Crivello)らのトリフェニルスルホニウム塩誘導体、およびそれに代表される他のオニウム塩(例えば、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩などの化合物)や、2, 6-ジニトロベンジルエスチル類(O. ナラマス(O.Nalamasu)ら、S P I E プロセッシング、1262巻、32頁(1990年))、1, 2, 3-トリ(メタンスルホニルオキシ)ベンゼン(タクミ ウエノラ、「プロセッシング・オブ・PM E' 89」、1990年、講談社、413~424頁)、特開平5-134416号公報で開示されたスルホサクシンイミドなどがある。

【0038】光酸発生剤の含有率は、それ自身を含む全



構成成分100重量部に対して通常0.2~30重量部、好ましくは1~15重量部である。この含有率が0.2重量部未満では本発明の感度が著しく低下し、パターンの形成が困難である。また30重量部を超えると、均一な塗布膜の形成が困難になり、さらに現像後には残さ(スカム)が発生し易くなるなどの問題が生ずる。

【0039】また高分子化合物の含有率は、それ自身を含む全構成成分100重量部に対して通常70~99.8重量部、好ましくは85~99重量部である。

【0040】本発明に用いる溶剤として好ましいものは、高分子化合物と光酸発生剤が充分に溶解し、かつその溶液がスピンドルコート法などの方法で均一な塗布膜が形成可能な有機溶媒であればいかなる溶媒でもよい。また、単独でも2種類以上を混合して用いてもよい。具体的には、n-ブロピルアルコール、イソブロピルアルコール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸2-メトキシブチル、酢酸2-エトキシエチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、3-メトキシブロピオン酸メチル、3-メトキシブロピオン酸エチル、N-メチル-2-ピロリジノン、シクロヘキサン、シクロペタノン、シクロヘキサノール、メチルエチルケトン、1,4-ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノイソブロピルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等が挙げられるが、もちろんこれらだけに限定されるものではない。

【0041】また本発明のフォトレジスト組成物の「基本的な」構成成分は、上記の光酸発生剤、樹脂および溶剤であるが、必要に応じて溶解阻止剤、界面活性剤、色素、安定剤、塗布性改良剤、染料などの他の成分を添加してもよい。

【0042】本発明のフォトレジスト組成物は、220nm以下の光の透明性が高く、ドライエッティング耐性が高く、且つ基板密着性の向上した新しいフォトレジスト材料として利用できる。そして本発明のフォトレジスト組成物を、220nm以下の遠紫外線を露光光としたリソグラフィーに用いることで微細パターン形成が可能となる。

【0043】

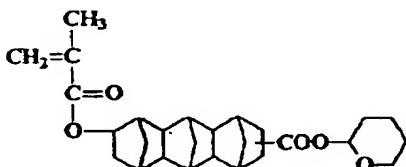
【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに説明するが、本発明はこれらに限定するものではない。

【0044】(実施例1)一般式(1)において、R¹がメチル基、R²がヘキサシクロ[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]ヘプタデカンジイル基、R³

がテトラヒドロピラン-2-イル基であるメタクリレート

【0045】

【化5】



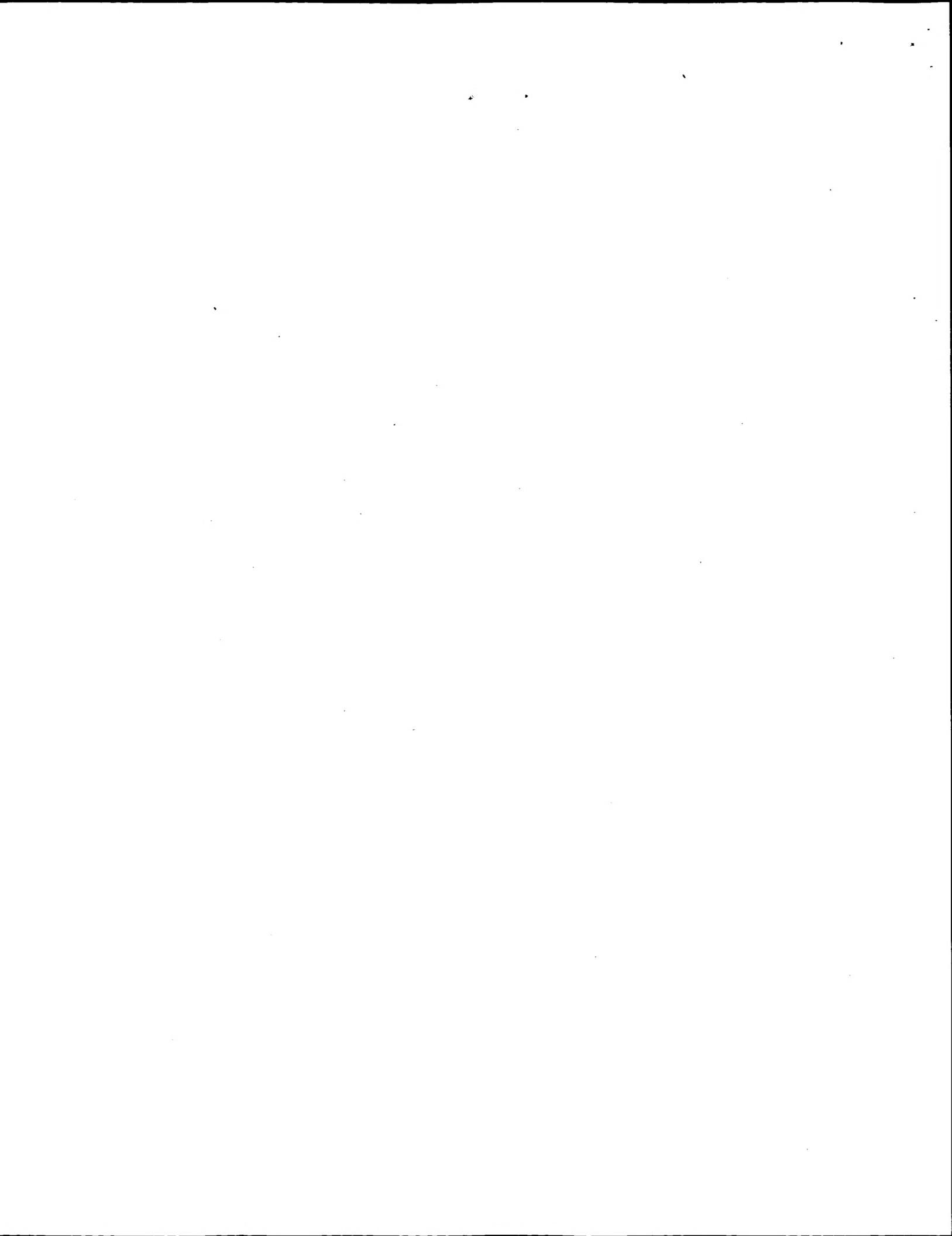
300mlナスフラスコに8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン65gとジシクロペンタジエン87g、メチルヒドロキノン0.14gを加え、170~180℃で17時間反応させた。

【0046】放冷後、減圧蒸留により原料の8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセンとジシクロペンタジエンを除去した。次いで、残さに熱メタノールを加え、不溶物を濾別し、濾液を減圧下で濃縮した。残さをメタノールから再結晶することで白色結晶の12-メトキシカルボニルヘキサシクロ[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]ヘプタデセンを10g得た。

【0047】次に、この12-メトキシカルボニルヘキサシクロ[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]ヘプタデセン3.6gを95%エタノール30mlに溶解し、そこに水酸化カリウム1.25gを加え、加熱還流させた。2時間後に放冷し、エバボレーターで溶液を1/3量まで濃縮した。水50ml及びエーテル50mlを加えて水層を分離した。この水層を3%HClで酸性にすると白色沈殿が生成した。これを濾別し、中性になるまで水で洗浄することで12-カルボキシヘキサシクロ[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]ヘプタデセン2.2gを得た。

【0048】次に、この12-カルボキシヘキサシクロ[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]ヘプタデセン2.1gと3,4-ジヒドロ-2H-ピラン1.71gをテトラヒドロフラン50mlに溶解し、そこにp-トルエンスルホン酸0.03g加え、室温で2時間反応させた。そして、エーテル100mlで希釈し、3%Na₂CO₃飽和食塩水、水の順で洗浄し、有機層をMgSO₄で乾燥した。エーテルと未反応の3,4-ジヒドロ-2H-ピランを減圧下エバボレーターで留去させることで粘性液体の12-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルヘキサシクロ[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]ヘプタデセンを2g得た。

【0049】次に、この12-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルヘキサシクロ[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]ヘプタデセン2gを乾燥THF8mlに溶解し、0℃に冷却した。雰囲気をアルゴン置



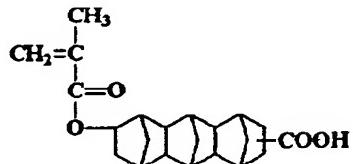
換した後、1MボランーTHF錯塩THF溶液6m1を滴下した。0℃で1時間攪拌後、室温でさらに1時間攪拌した。その後、0℃に冷却し、水0.5m1を滴下し、さらに3MNaOH水溶液1.1m1、30%H₂O₂0.7m1を20℃以下で滴下した。その後、室温で1.5時間攪拌した後、NaClで水層を飽和し、エーテル100m1で希釈した。このエーテル層を飽和食塩水および水で洗浄し、MgSO₄で乾燥し、エーテルを留去することでヒドロキシテトラヒドロピラニルオキシカルボニルヘキサシクロ[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]ヘプタデカン2gを得た。

【0050】次に、このヒドロキシテトラヒドロピラニルオキシカルボニルヘキサシクロ[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]ヘプタデカン2gとビリジン0.53gを乾燥THF8m1に溶解した。これを0℃に冷却後、メタクリロイルクロリド0.7gをTHF1m1に溶解したもの滴下した。1時間攪拌後、さらに室温で1晩反応させた。析出したビリジン塩酸塩を濾別し、この濾液をエーテル20m1で希釈し、0.5N塩酸、飽和食塩水、3%Na₂CO₃、飽和食塩水の順で洗浄し、MgSO₄で乾燥した。エーテルを減圧下で留去し、カラム分離(ヘキサン/酢酸エチル=5/1(容量比)、吸着体:シリカゲル)することで目的とするメタクリレートを2g得た(粘性液体)。IR(cm⁻¹):3048, 2940(νCH), 1740, 1713(νC=O), 1640(νC=C), 1168(νC-O)

(実施例2)一般式(1)において、R¹がメチル基、R²がヘキサシクロ[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]ヘプタデカンジイル基、R³が水素原子であるメタクリレート

【0051】

【化6】



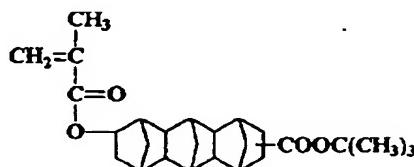
実施例1で得られたメタクリレート2gを酢酸/テトラヒドロフラン/水(4/2/1(容量比))混合溶媒14m1に溶解し、40~45℃で45分間反応させた。この溶液を氷水250m1に注ぎ、析出した結晶を濾別し、水で数回洗浄し、さらにヘキサンで洗浄することで目的物0.79gを得た。¹H-NMR(CDCl₃、内部標準物質:テトラメチルシラン)ppm:1.0~1.88(m), 1.93~2.75(m), 1.91~1.98(m), 4.99(1H, s), 5.51(1H, s), 6.04(1H, s), 9.5~11.3(1H, br), IR(cm⁻¹):2800~3600(νOH), 2950, 3048(νCH), 1712(νC=O), 1634(νC=C), 1172(νC-O)。

C=O), 1634(νC=C), 1172(νC-O)。

【0052】(実施例3)一般式(1)において、R¹がメチル基、R²がヘキサシクロ[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]ヘプタデカンジイル基、R³がt-ブチル基であるメタクリレート

【0053】

【化7】

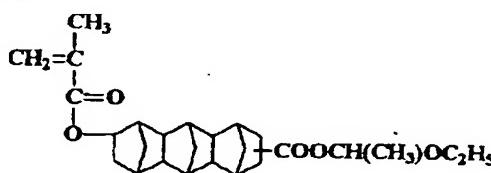


実施例2で得たメタクリレート5gをトルエン20m1に溶解し、0℃に冷却した。そこにトリフルオロ酢酸無水物5.9gを滴下し、さらにt-ブチルアルコール6.2gを滴下した。氷冷下で1時間反応させ、混合物を氷水100m1に注ぎ、有機層をエーテル100m1で抽出し、5%NaOH水溶液、飽和食塩水、水の順で洗浄した。そして有機層を硫酸マグネシウムで乾燥後、エーテルを減圧下で留去し、残さをシリカゲルカラム(展開溶媒:ヘキサン/酢酸エチル=5/1(容量比))で精製することで目的物を2g得た(粘性液体)。IR(cm⁻¹):3040, 2959(νCH), 1720(νC=O), 1631(νC=C), 1156(νC-O)。

【0054】(実施例4)一般式(1)において、R¹がメチル基、R²がヘキサシクロ[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]ヘプタデカンジイル基、R³がエトキシエチル基であるメタクリレート

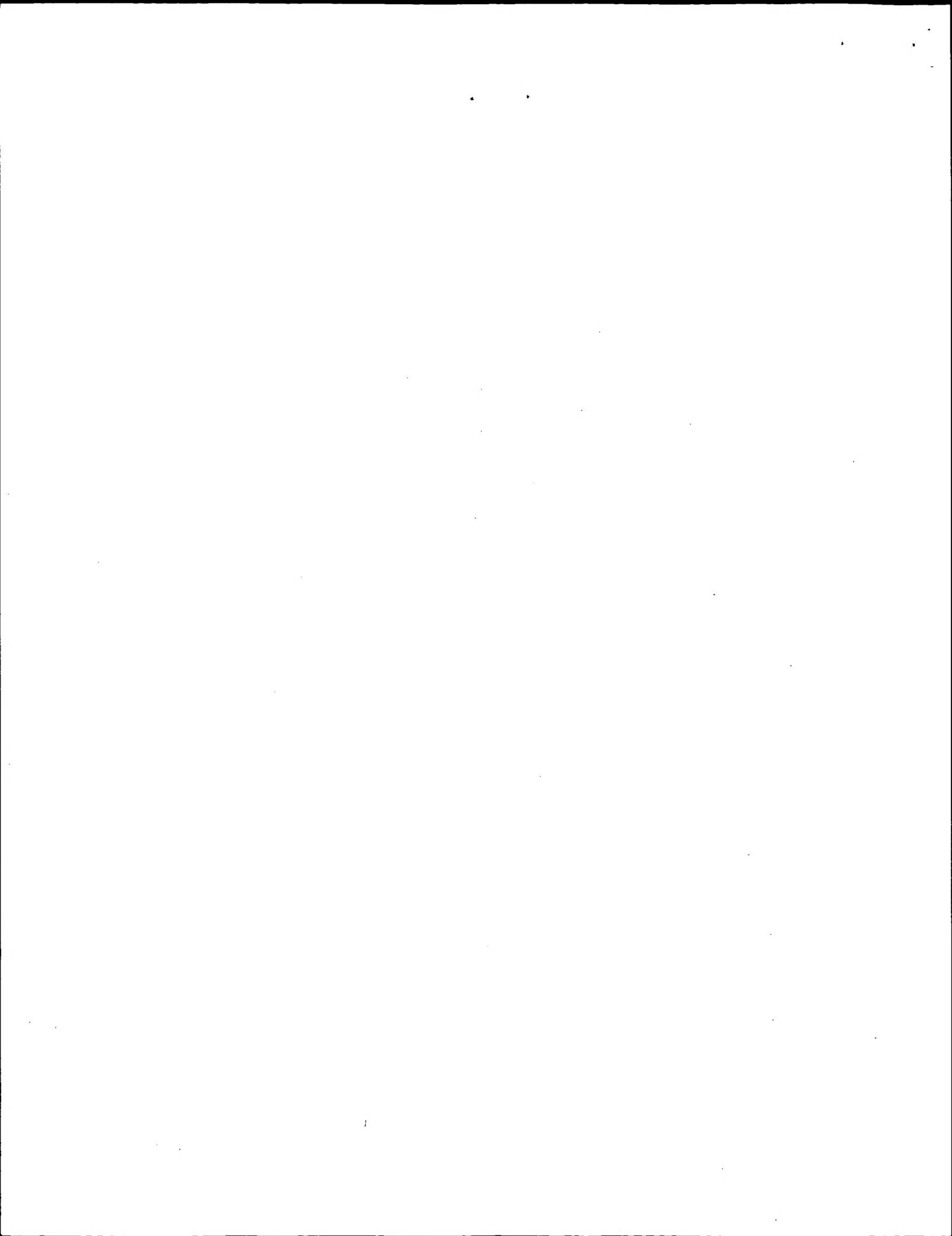
【0055】

【化8】



実施例2で得たメタクリレート2gとエチルビニルエーテル1gを塩化メチレン10m1に溶解し、そこにp-トルエンスルホン酸ピリジニウム0.028gを加え、室温で反応させた。2時間後、エーテル40m1で希釈し、3%炭酸ナトリウム水溶液、飽和食塩水、水の順で洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下でエーテルと未反応のエチルビニルエーテルを留去することで目的物を2g得た(粘性液体)。IR(cm⁻¹):3040, 2950(νCH), 1720(νC=O), 1634(νC=C), 1170(νC-O)。

【0056】(実施例5)一般式(1)において、R¹が水素原子、R²がヘキサシクロ[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]ヘプタデカンジイル基、R³がt-ブチル基であるメタクリレート

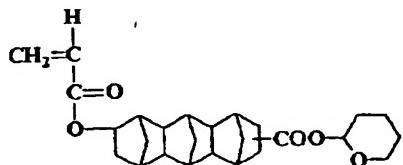


13

$1^{10,13}, 0^{2,7}, 0^{9,14}$] ヘプタデカンジイル基、 R^3 がテトラヒドロピラン-2-イル基であるアクリレート

【0057】

【化9】

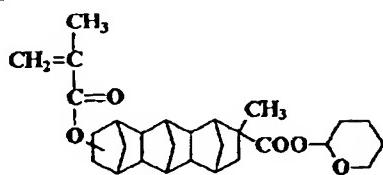


実施例1と同様に、但しメタクリロイルクロリドに代えて塩化アクリロイルを用いて合成し、上記目的物を得た（粘性液体）。IR (cm^{-1}) : 3050, 2940 (νCH)、1739, 1710 ($\nu\text{C=O}$)、1636, 1618 ($\nu\text{C=C}$)、1170 ($\nu\text{C-O}$)。

【0058】（実施例6）一般式（1）において、 R^1 がメチル基、 R^2 がメチルヘキサシクロ[6.6.1. $1^{3,6}, 1^{10,13}, 0^{2,7}, 0^{9,14}$]ヘプタデカンジイル基、 R^3 がテトラヒドロピラン-2-イル基であるメタクリレート

【0059】

【化10】

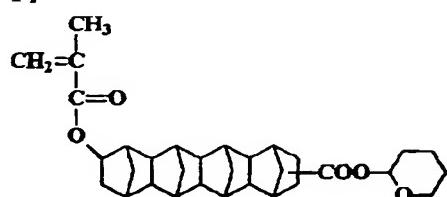


実施例1と同様に、但し8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3 - ドデセンに代えて8-メチル - 8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3 - ドデセンを用いて合成し、上記目的物を得た。IR (cm^{-1}) : 3050, 2945 (νCH)、1739, 1713 ($\nu\text{C=O}$)、1640 ($\nu\text{C=C}$)、1168 ($\nu\text{C-O}$)。

【0060】（実施例7）一般式（1）において、 R^1 がメチル基、 R^2 がオクタシクロ[8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]ドコサンジイル基、 R^3 がテトラヒドロピラン-2-イル基であるメタクリレート

【0061】

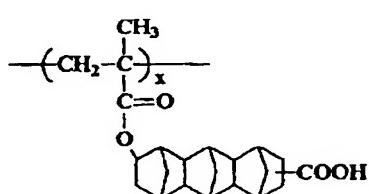
【化11】



10 【0062】（実施例8）実施例2で得られたメタクリレートの重合体（一般式（2）において R^4 がメチル基、 R^5 がヘキサシクロ[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}, 0^{2,7}, 0^{9,14}]ヘプタデカンジイル基、 $y=0$ 、 $z=0$ ）

【0063】

【化12】



20

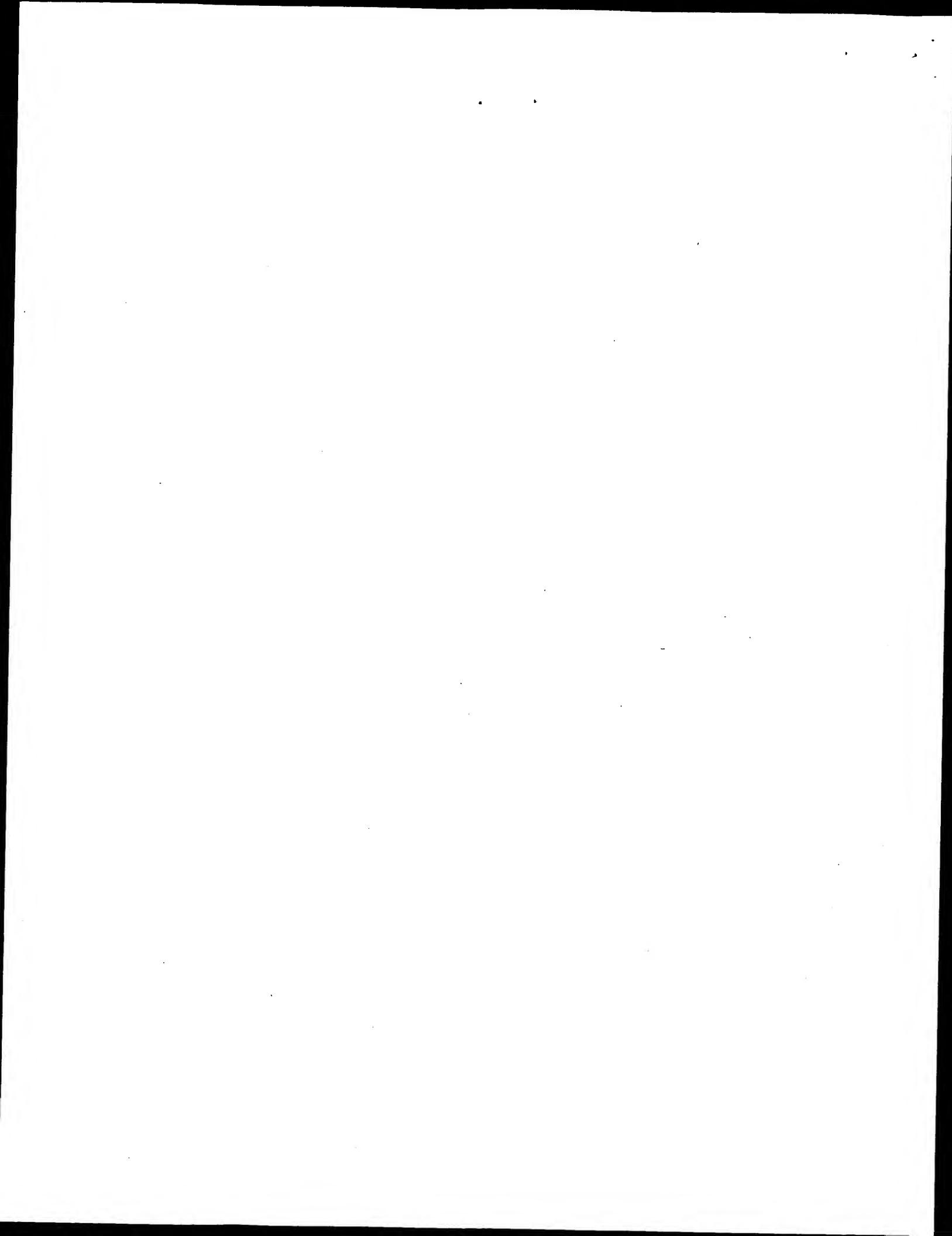
100m1ナスフラスコ中で、実施例2で得られたメタクリレート3.9gを乾燥テトラヒドロフラン30m1に溶解し、そこにAIN196mgを加え、アルゴン雰囲気下60~65℃で攪拌した。10時間後に放冷し、反応混合物をリグロイン300m1に注ぎ、析出した沈殿物を濾別した。さらにもう一度、再沈精製することにより目的物を2.34g得た（収率60%）。GPCによる重量平均分子量（Mw）は24300（ポリスチレン換算）であった。

30 【0064】（実施例9）実施例1で得られたメタクリレートと実施例2で得られたメタクリレートの共重合体（一般式（2）において R^4 、 R^6 がメチル基、 R^5 、 R^7 がヘキサシクロ[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}, 0^{2,7}, 0^{9,14}]ヘプタデカンジイル基、 R^8 がテトラヒドロピラン-2-イル基、 $x=0, 5$ 、 $y=0, 5$ 、 $z=0$ ）

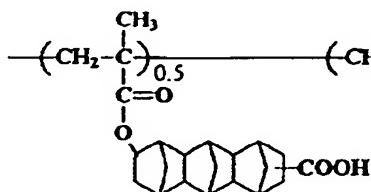
【0065】

【化13】

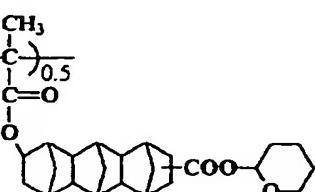
40



15



16



100m1ナスフラスコ中で、実施例1で得られたメタクリレート2gと実施例2で得られたメタクリレート1.62gを乾燥テトラヒドロフラン30m1に溶解し、そこにAIBN 196mg (40mmol·l⁻¹)を加え、アルゴン雰囲気下60~65℃で攪拌した。1時間後に放冷し、反応混合物をリグロイン300m1に注ぎ、析出した沈殿物を濾別した。さらにもう一度、再沈精製することにより目的物を1.92g得た(収率53%)。GPCによる重量平均分子量は21500である。

った。組成x、yは¹H-NMRにより決定した。

【0066】(実施例10及び11)実施例9と同様に、但し実施例1で得たメタクリレートと実施例3で得たメタクリレートの仕込み比を変えて重合した。得られた重合体の共重合比(x/y)、及び重量平均分子量を表2に示す。

【0067】

【表2】

(表2)

	仕込み比	x/y	重量平均分子量
実施例10	0.2/0.8	0.21/0.79	20800
実施例11	0.8/0.2	0.82/0.18	21900

(実施例12及び13)実施例9と同様に、但しAIBNの量(濃度)を変えて重合した。表3に重合体の共重合比(x/y)と重量平均分子量を示す。

【0068】

【表3】

(表3)

	AIBN濃度	x/y	重量平均分子量
実施例12	10mmol·l ⁻¹	0.49/0.51	84000
実施例13	80mmol·l ⁻¹	0.5/0.5	6400
実施例9	40mmol·l ⁻¹	0.5/0.5	21500

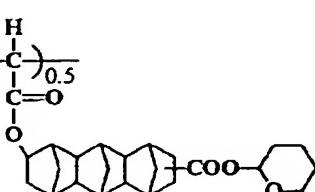
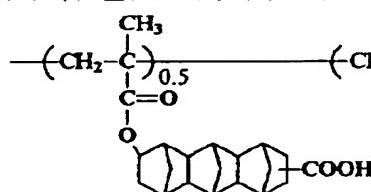
(実施例14)実施例2で得られたメタクリレートと実施例5で得られたアクリレートの共重合体(一般式)

(2)においてR⁴がメチル基、R⁶が水素原子、R⁵がR⁷がヘキサシクロ[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]ヘプタデカンジイル基、R⁸がテトラヒド

30 ロピラン-2-イル基、x=0.5、y=0.5、z=0)

【0069】

【化14】



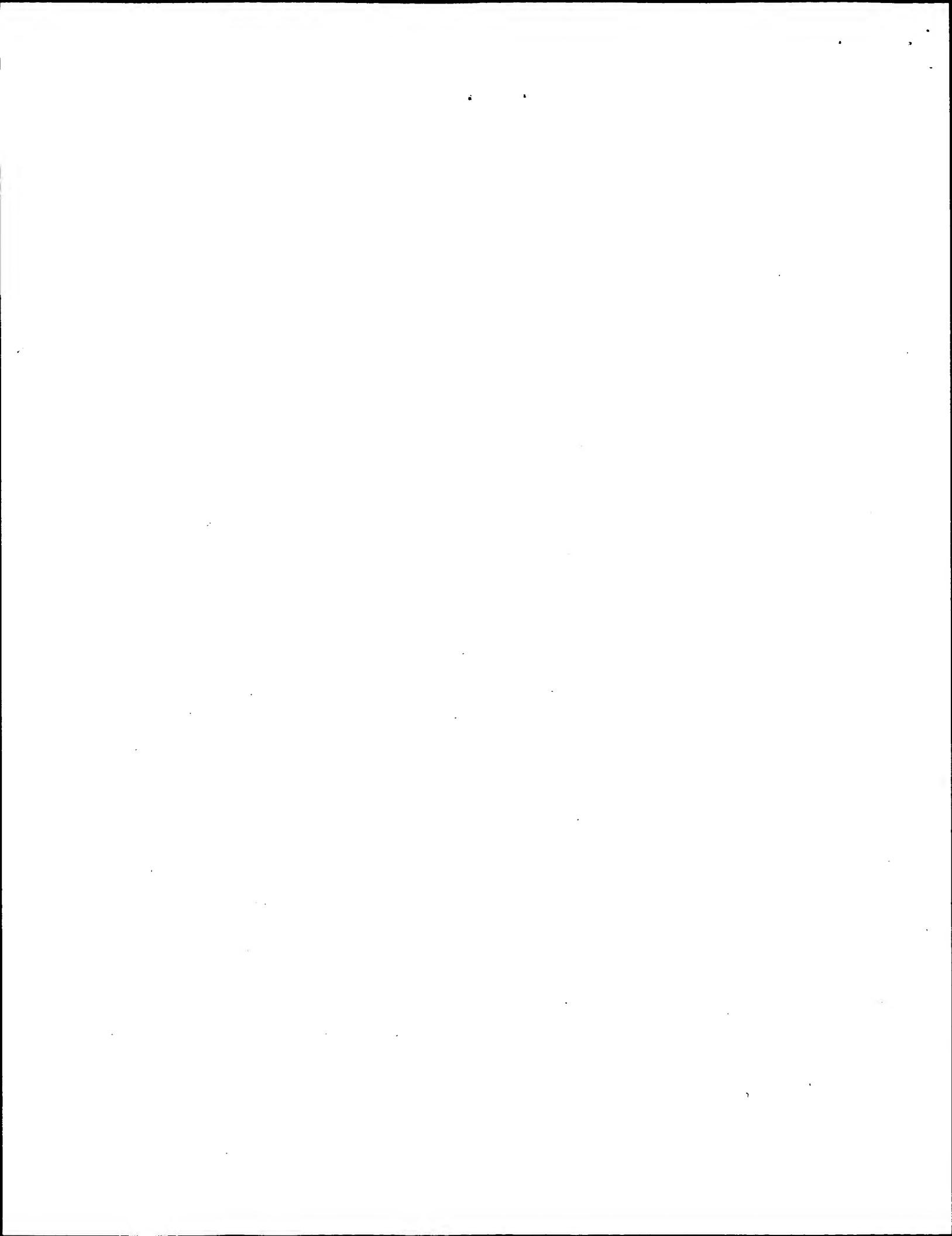
実施例9と同様に、但し実施例1で得たメタクリレートに代えて実施例5で得たアクリレートを用いて合成した。重量平均分子量は22000であった。

【0070】(実施例15)実施例2で得られたメタクリレートと実施例6で得られたメタクリレートの共重合体(一般式(2)においてR⁴、R⁶がメチル基、R⁵がヘキサシクロ[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]

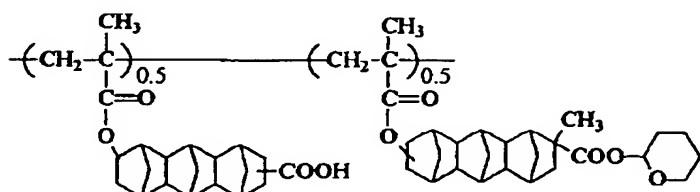
0^{9,14}]ヘプタデカンジイル基、R⁷がメチルヘキサシクロ[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]ヘプタデカンジイル基、R⁸がテトラヒドロピラン-2-イル基、x=0.5、y=0.5、z=0)

【0071】

【化15】

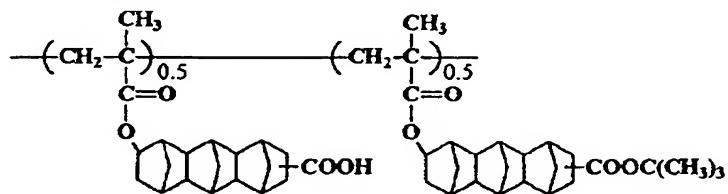


17



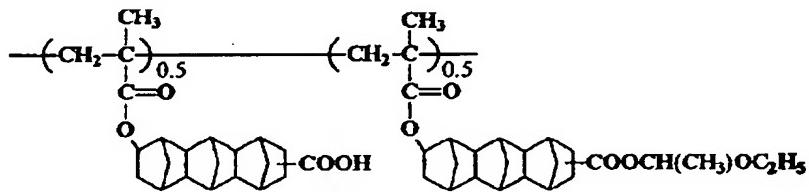
実施例9と同様に、但し実施例1で得たメタクリレートに代えて実施例6で得たメタクリレートを用いて合成した。重量平均分子量は21200であった。

【0072】(実施例16) 実施例2で得られたメタクリレートと実施例3で得られたメタクリレートの共重合体(一般式(2)においてR⁴、R⁶がメチル基、R⁵、



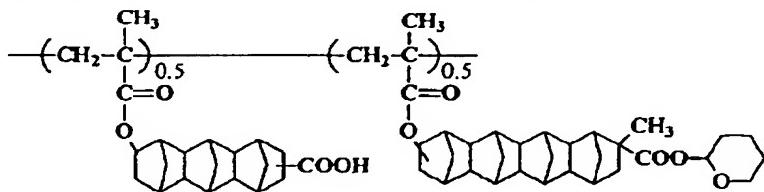
実施例9と同様に、但し実施例1で得たメタクリレートに代えて実施例3で得たメタクリレートを用いて合成した。重量平均分子量は23500であった。

【0074】(実施例17) 実施例2で得られたメタクリレートと実施例4で得られたメタクリレートの共重合体(一般式(2)においてR⁴、R⁶がメチル基、R⁵、



実施例9と同様に、但し実施例1で得たメタクリレートに代えて実施例4で得たメタクリレートを用いて合成した。重量平均分子量は20600であった。

【0076】(実施例18) 実施例2で得られたメタクリレートと実施例7で得られたメタクリレートの共重合体(一般式(2)においてR⁴、R⁶がメチル基、R⁵がヘキサシクロ[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.]



実施例9と同様に、但し実施例1で得たメタクリレートに代えて実施例7で得たメタクリレートを用いて合成した。重量平均分子量は24300であった。

【0078】(実施例19) 実施例1で得られたメタクリレート、実施例2で得られたメタクリレート、及びトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デシルメタクリレートの三元共重合体(一般式(2)においてR⁴、R⁶、R⁹

R⁷がヘキサシクロ[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]ヘプタデカンジイル基、R⁸がt-ブチル基、x=0.5、y=0.5、z=0)

【0073】

【化16】

R⁷がヘキサシクロ[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]ヘプタデカンジイル基、R⁸がエトキシエチル基、x=0.5、y=0.5、z=0)

【0075】

【化17】

0^{9,14}]ヘプタデカンジイル基、R⁷がメチルオクタシクロ[8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]ドコサンジイル基、R⁸がテトラヒドロピラン-2-イル基、x=0.5、y=0.5、z=0)

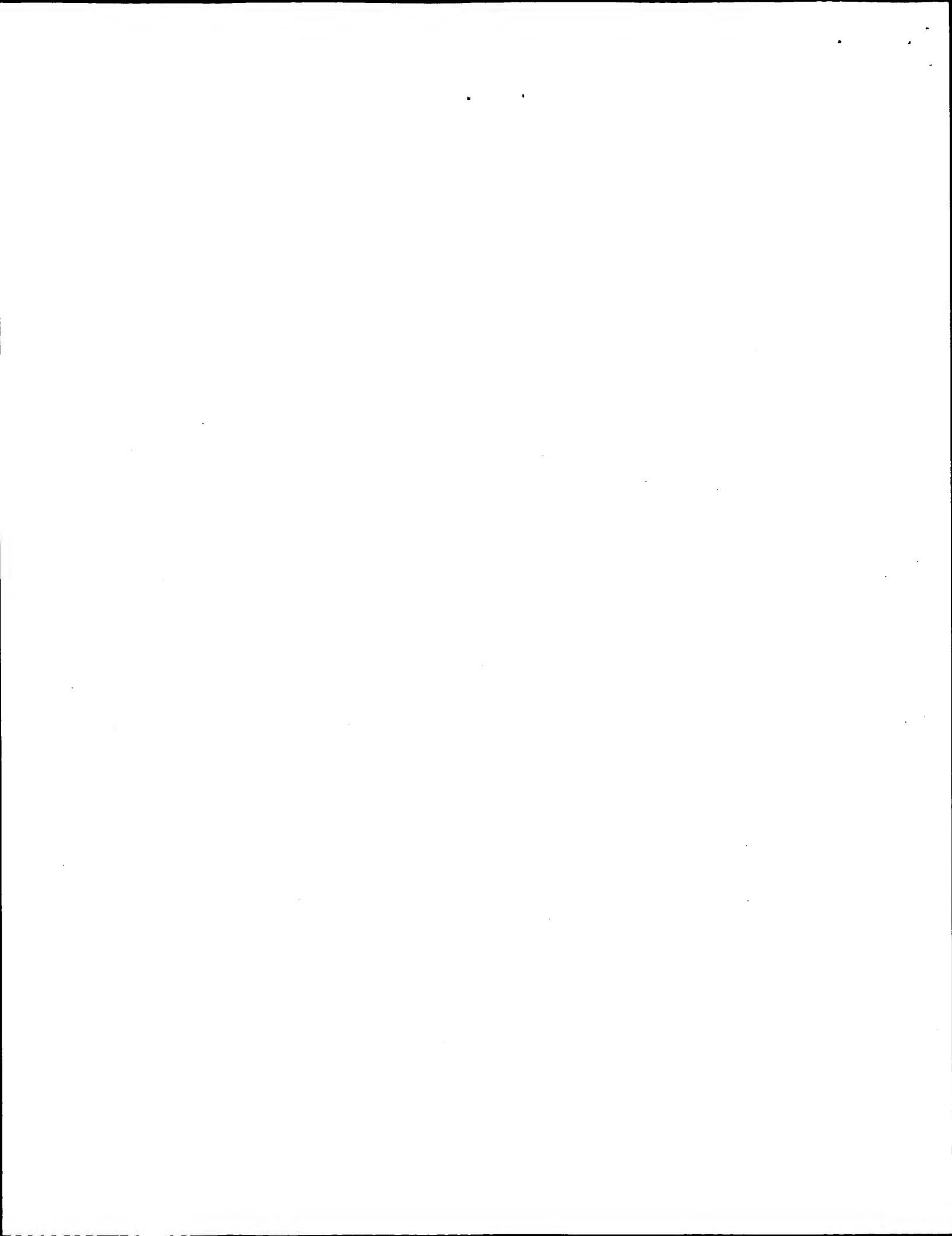
【0077】

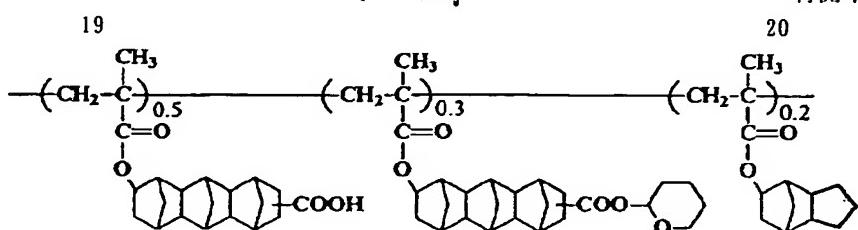
【化18】

がメチル基、R⁵、R⁷がヘキサシクロ[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]ヘプタデカンジイル基、R⁸がテトラヒドロピラン-2-イル基、R¹⁰がトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デシル基、x=0.5、y=0.3、z=0.2)

【0079】

【化19】





100 ml ナスフラスコ中で、実施例1で得られたメタクリレート3 g、実施例2で得られたメタクリレート4.05 g、及びトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デシルメタクリレート(日立化成(株)製、商品番号FA-513M)1 gを乾燥テトラヒドロフラン66 mlに溶解し、そこにAINBN433 mg(40 mmol·l⁻¹)を加え、アルゴン雰囲気下60~65°Cで攪拌した。1時間後に放冷し、反応混合物をリグロイン700 mlに注ぎ、析出した沈殿を濾別した。さらにもう一度、再沈精製することにより目的物を4.2 g得た(収率52%)。重量平均分子量は23800であった。

【0080】(実施例20)実施例9で得た樹脂2 gをジエチレングリコールジメチルエーテル10 gに溶解し、0.2 μmのテフロンフィルターを用いてろ過した。次に、3インチシリコン基板上にスピンドルコート塗布し、90°C、60秒間ホットプレート上でペーリングを行い、膜厚0.7 μmの薄膜を形成した。

【0081】得られた薄膜を日電アネルバ製DEM451リアクティブイオンエッティング(RIE)装置を用いてCF₄ガスに対するエッティング速度を測定した。エッティング条件は、Power=100W、圧力=5 Pa、ガス流量=30 sccmとした。結果を表4に示す。

(表4)

	エッティング速度(相対比)
実施例9の樹脂	0.95
実施例18の樹脂	0.90
実施例19の樹脂	0.85
参考例	1.2
ポリ(メチルメタクリレート)	1.9
ポリ(ビニルフェノール)	1.2
ノボラックレジスト(PFI-15A)	1

上記の結果から、本発明の樹脂はCF₄ガスに対するエッティング速度が遅く、ドライエッティング耐性に優れていることわかる。また、参考例との比較から一般式(2)においてR⁵、R⁷で表される有橋環式炭化水素基の炭素

(a) 樹脂(実施例9) : 2 g

(b) 光酸発生剤(トリフェニルスルホニウムトリフレート) : 0.02 g

(c) ジエチレングリコールジメチルエーテル : 10.5 g

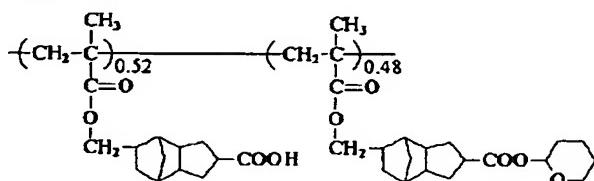
上記混合物を0.2 μmのテフロンフィルターを用いてろ過し、レジストを調製した。3インチ石英基板上にこのレジストをスピンドルコート塗布し、90°Cで1分間ホットプレート上でペーリングし、膜厚1 μmの薄膜を形成した。

【0086】得られた薄膜の透過率の波長依存性を紫外

【0082】同様にして、実施例18、実施例19で得た樹脂についてもエッティング速度を測定した。参考例として特開平8-259626号公報に開示の下記構造の樹脂(有橋環式炭化水素基の炭素数は10)

【0083】

【化20】



また比較例としてノボラックレジスト(住友化学社製PFI-15A)、KrFレジストのベース樹脂として使用されているポリ(ビニルフェノール)、及び分子構造に有橋環式炭化水素基も持たない樹脂であるポリ(メチルメタクリレート)塗布膜の結果も示す。なお、各樹脂のエッティング速度はノボラックレジストを1とした場合の相対値を示す。

【0084】

【表4】

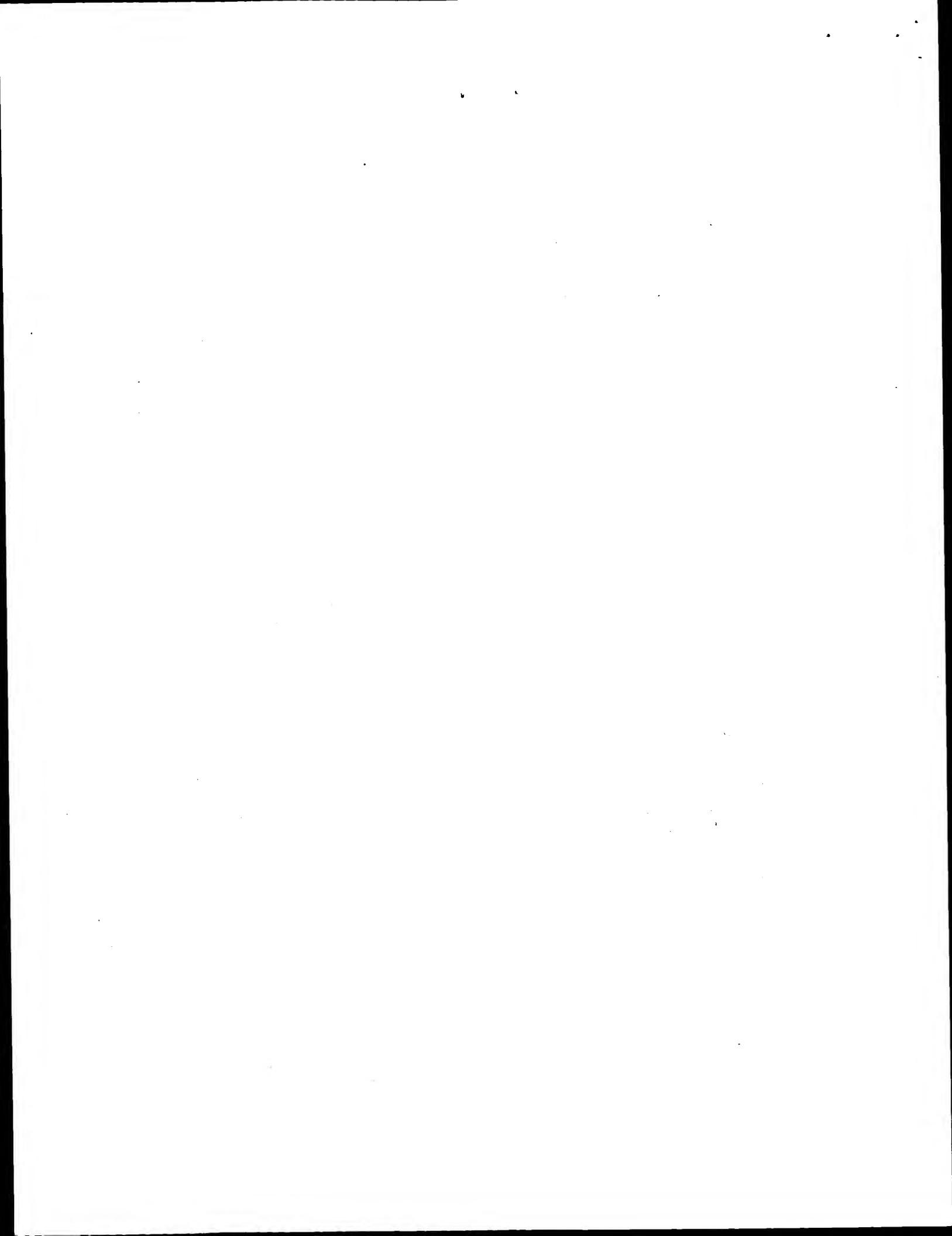
数を増大させる(本願発明では炭素数17~23)ことで、さらにエッティング耐性を向上できることがわかる。

【0085】(実施例21及び22)下記の組成からなるレジストを調製した。

可視分光光度計を用いて測定した。ArFエキシマレーザーの中心波長である193.4 nmにおける透過率を表5に示す。

【0087】同様にして、実施例16で得た樹脂についても測定した。

【0088】表5に示すように、本発明のフォトレジス



ト組成物は、単層レジストとして十分な透明性を示すことを確認した。

【0089】

【表5】

(表5)

		透過率 (%/ μm)
実施例 21	実施例9の樹脂を含有するレジスト	55
実施例 22	実施例16の樹脂を含有するレジスト	60

(実施例23及び24) 実施例21及び22で示したレジストを用い、窒素で充分ページされた密着型露光実験機中に、それぞれSi基板上に0.5 μm 厚に成膜したウェハーを静置した。石英板上にクロムでパターンを描いたマスクをレジスト膜上に密着させ、そのマスクを通してArFエキシマレーザ光を照射した。その後すぐさま90°C、60秒間ホットプレート上でペークし、液温23°Cの0.238%TMMAH(テトラメチルアンモニウムヒドロキシド)水溶液で60秒間浸漬法による現像をおこない、続けて60秒間純水でリノス処理をそれぞ

10

れ行つた。

【0090】この結果、レジスト膜の露光部分のみが現像液に溶解し除去され、ポジ型のパターンが得られた。また、走査電子顕微鏡(SEM、日立製作所製、SE-4100)にて解像したパターンを観察したが、パターン剥がれ等の現象はみられなかった。表6に感度および解像度の結果を示す。

【0091】

【表6】

(表6)

		解像度 ($\mu\text{mL/S}$)	感度 (mJ/cm ²)
実施例 23	実施例9の樹脂を含有するレジスト	0.2	2
実施例 24	実施例16の樹脂を含有するレジスト	0.2	8

以上の結果から、本発明のフォトレジスト組成物は、優れた解像特性を有することが分かった。またパターン剥がれ等の現象がなかったことから、基板密着性にも優れていることが確認できた。

【0092】

【発明の効果】以上説明から明らかなように本発明に

よれば、露光前後に溶解度差が発現し、さらに露光後にアルカリ水溶液で現像でき、また高い基板密着性を有し、且つ220nm以下の光に対する光透明性が高く、さらにエッティング耐性に優れたフォトレジスト材料が提供でき、半導体素子の製造においてArFエキシマレーザ光を用いた微細パターン形成が可能である。

フロントページの続き

(72)発明者 長谷川 悅雄

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
式会社内

